## Macromolecular monomers from living polymers

Publication number: JP6505035T

Publication date:

1994-06-09

Inventor: Applicant: Classification:

- international:

C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04; C08C19/00; C08F8/00; C08F290/00; (IPC1-7): C08F299/00;

C08F8/42

- european:

C08C19/44; C08F8/42; C08F290/04

Application number: JP19910501258T 19911114

Priority number(s): WO1991US07850 19911114, US19900614307

19901115

Also published as:

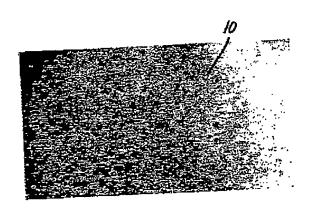
WO9208746 (A1 EP0557410 (A1) US5104952 (A1) EP0557410 (A0) BR9106967 (A)

more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP6505035T Abstract of corresponding document: US5104952

A new class of macromolecular monomers (hereinafter called "macromonomers") comprises the polymerized product of at least one of an ethenylarene and a conjugated diene monomer, the product having a terminal omega-alkenyl group of at least four carbon atomes. The novel macromonomer can be copolymerized with ethylene and alpha-olefin monomers to form graft copolymers having pendant side-chains. The graft copolymers are useful as coating and molding compositions. The macromonomers can be useful as coatings on chromatographic supports for analytical and preparative separation of chemical mixtures.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## Best Available Copy

(19) B本国特許庁(J P)

### (12) 公 轰 特 許 公 報 (A)

FΙ

(11)特許出顧公表書号

特表平6-505035

第3部門第3区分

(43)公表日 平成6年(1994)6月9日

(51) Int.Cl.

進別記号 庁内鼓理番号

COBF 299/00

7442 - 4 J MRN

8/42

7308-4 J

MHU

審查請求 朱諧求 予備審查請求 有 (全 20 頁)

特膜平4-501258 (21)出願番号 (86) (22)出願日 平成3年(1991)11月14日 (85) 翻款文提出日 平成5年(1993) 5月17日 PCT/US91/07850 (86) 国際出願番号 WO92/08746 (87)国際公開香母 平成4年(1992)5月29日 (87)国際公開日

(31)優先權主張番号 614,307 1990年11月15日 (32) 優先日

(33)優先権主張国 米国(US)

EP(AT, BE, CH, DE. DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S

É). AU, BR, CA, JP, KR

(71)出版人 ミネソタ マイニング アンド マニュフ ァクチャリング カンパニー

アメリカ合衆国、ミネソタ 65193-3427. セントボール、ポスト オフィス ポック ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 パブ,ガダム エヌ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427. セントボール, ポスト オフィス ポック

ス 33427

(74)代理人 并理士 宇井 正一 (外4名)

(64) 【発明の名称】 リピングボリマー由来の高分子モノマー

#### (57)【要約】

新規の高分子モノマー(以降「マクロモノマー」と呼 ぶ) はエテニルアレーンおよび共役ジエンモノマーのう ちの少なくとも一方の合成生成物を含んで成り、この生 成物は少なくとも4個の良素原子の末端オメガーアルケ ニル基を有する。この新規マクロモノマーはエチレンと アルファーオレフィンモノマーと共重合して、懸無側鎖 を有するグラフトコポリマーを形成することができる。 このグラフトコポリマーは、コーティングおよび成形材 料として有用である。マクロモノマーは、化学混合物を 分折および頭型分離するためのクロマトグラフィー支持 体のコーティングとして有用である。

#### 浄書(内容に変更なし) 日本の同盟

1.a)以下の力法(. まおよびきにより省分子モノマー(マク ロモノマー) を頭割し:

方依上

式 18-15 い を有するポリマー性金属塩を含む醤加剤を、任業

化比

を有するアルキレンオキシドと返去して、式

S.C.CHC.M. CH.CH.CH

を寄する敵ハライド終止刑と反応させて式

g..z.c.c.g...cs.cs.cs.cs.

を安するマクロモノマーを豊勝し、

式中、P はさから20回の技术原子をおする資和書たは不均 和の関係敗化水素器、2から20個の炭素皿子を有する分析敗化 水飛落、または5から20個の炭素原子を育する環状使化水素基 てあり、 ・

2は重合されたエテニルアレーンおよび共役ジェン反议単位 の少なくとも一方を会有する二億のポリマー性蓋であり、

二倍の迷粒差であり、

oはなからITの整数、

ルでの反応により終止するリビングポリマーを形成して、式 R.C.CRGN.CH.C.B...ZH

を対するマクロモノヤーを装扱し、

2はすでに上記に定題したものであり;そして

b) 上記マクロモノマーをエテレン不扱和モノマーで&legior-Natio 放革の存在下で取合してコポリマーを歴史する。

工程から収るコポリマーの整逸方法。

2. 式

H4-Z-L-GaBaa-CRaCHa-CB-CHac

(用\*-Z·L')。R ta.,, 51-C.Me.CH.CH.CH.cd.、および

Mac-Chcd.CR.C.H...IS

式中R'。2.b.L'.R.pおよびadfでに定盛した ものである。

を有する調水項しに記憶された方法により調覇されたマクロモノマ

8. 乙がおもおりマー性海、またはるが一屋式)

を考する二価のラングムまたはブロックコポリマー性态、

式中、各R\*,R! およびR\* は、独立して水奈、フェニル、 しから12個の模型原子を有するブルキル虫だはブルゲュル器で あり ( (R\*+R╴+Rり) は合計で16個の災需原子より大きく なろことはない) しまたは各自\*、R\* 右よび貝! の任意のふ たつはそれらに箱合している使素度子と一種にひとつまたはふ

### **粉衷平6-505035(2)**

各R! およびR! は独立して水素をたは1から4厘の模式原 子を育するアルヤル盗、フェニル盃またはR! とR! 両方が、 それらに結合している異常原子と一種に 5 から 6 傷の異常原子 企物無を形成する;

开达三

式 - Q\*-.2 Li を有するポリワー性血固氮を含む処加剤を、従書 皮索

老有するアルキレンオキショと混合して、式

Y, W 12-p1 S1-G. Wa.CB. CHa-GH.

を有するアルケニルハロシデン終止剤と反応させて式

(R\*-E-L') ,P :- -,: S1-C,E,:CH,CH,CH,CH,

それするマクロモノマーを提供し

式中。 R · . Z および a はずでに上記に定義したものであり、 む! は配位総合または二個の連絡答。

91 72 0 -CH-CH-Q- TBD.

R′およびR゚は上記に定価したものであり。。

Xはハロ原子、pはし、2まだは3の儘を有する妖效であり、 各Rは、6から10月の災겼び子を有するナルキル値、および 5 から10個の拠券原子を有する最級鋭化水業基から選択された 一仮の実化水常基」そして

方法区

アルケニルリチウム開始列毛含む番加瀬を共役プエンおよびエ チニルプレーンのうちの少なくとも一方と反応させて、アルコー

たつの8か96個の民衆原子重を形成し、

R♪ は妊娠の 1 から14俣の皮素原子を有する低級アルヤル海、 トリアルキルシリル、2.2-ジアルキルアルコキシシリル、 N.N-ピス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシ リルオキシエテル元で震慑された G からlB限の製業菓子を有す るアリール苔、:およびし、1ージメチルエトキシカルボニル であり:そして

ェ、プガよびョは、エ、ブガよびェの合計が10から 300の鼠 団にあるとすれば、それぞれりから 300の頭の望を安する数で 3 S.

胡求項2に記載の高分子モノマー。

4、上級エテニルアレーンモノマーポステレンである傍京収でお 上び3年記載のマクロモノザー。

8. \$

を打する単位および式:

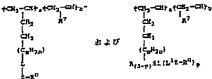
-C24,-ÇR. および

のひとつを有する単位

式中、L.L′・Ζ.R゚.R.ngよびgは丁で欠定産し たものであり、ならびにR「は水素、」から16日の炭栗原子を

女するアルキル缶である。 を全む建球項目に従い翼型されたコポリマー

8、上記コポリマーが式



#### の少なくともひとつを有し、

式中、1および6は50,000から10,000,000の敗平均分子量を グラフトコポリマーに提供し、且つ(エナち)の 0.1から25パ ーセントの位を付する欧であり、そして

L. L'. Z. R'. R. R'. nおよびpはすてに定量し たものである.

### **建来項しおよび5に記録のコポリテー。**

1、 L-オクテンおよび1・オクテニルジメテルシリルポリスチ レンに由来する単位を合有する胡求項し、5 および6に記録のコポ 97-6

8. 構造用プラステック、熱格性化構造用接張剤および体粘理性 コーティングである何求項しおよびらないし?に征載のコポリマー。 9. 支持体上に辞収限でないしょに記載のマクロモノマー増を有 する実神ルを含むタロマトグラフィー要品。

10. 上辺支持体がピーズ、パブルまたは譲渡状態であるボリマー。 セラミック、またはガラスであるほぼ項目に記載の重品。

ミルコピッチ (Milkovich) (米国外片明顯書語 3.788, 115号。 3,832,423号、 3.847,059号および 3,862,267号) にある機関のビ ニル実権ポリスチレンおよびポリブクジエンマクロモノマーの作政 往、ならびに他のエチレンのような不進和モノマーとのコポリマー を形成するためのこれらマクロモノコーの使用法を敷示する。

マクロモノマーの講要法に関する数示の中で、ミルコピッチは (米国特許明書書第 3.842.055号、11編、80行から15編17行) 、 ア ニオン性の触媒重合工程で形成された『リピング・アニオンが『特 止。其面と皮容し、マクロモノマーを生産できることを開示する。 この終止់成蹊は二百段性である。ひとつの官院基はリピングアニオ ンと反応して特点する。もうひとつの言語器は、引き缺るのグラフ ト重合において俺のエチレンのようは不飽和モノマーと反応できる ピニル多である。ミルコピッチは、'ある有事な耐反応'の可能性 を示し、『 キャピング \*\* 牧虱をそのような反応を最小にするため 世 用することを提案するが(朱碩仲許明顯書第 3,842,959号、13個。 47行から14層12行)、彼は共正は知の氏つかのピニル治がアニオン 重合もできることを認識できない。これらの場合においては、彼分 かれ反応が共止反応中に超こり、これは分子量分布を広くし、マク ロモノマーの多分散性を増大させ、反応部位の損失を生じる。その ような伎分かれ反応は、プロンる(Bream at al.)(米国特许明保書 第 4.857,615号)、シルバーら(Stiver et al.)(米国特庁男権書第 4,857.618号)、およびマーテン(Nartin)(米国特許明和書書 4.08D, 100号、 4,148,838分および 4,273,896号) に開示されてい る。ミルコピッチ終止は寒のピニル張(米国特許明語書第5.842.0\$9 今、12個、許止試策 ( h )。(1) および ( )))に共正中にアニオン

食合が可能であり、これはすなわち坩大した多分散性を持つ住分か

特表平6-505035 (3) 没有(内容に変更なし) **労 年 祭** 

リピングボリマー由来の高分子モノマー

#### 技術分野

本見明は、エテェルアレーンおよび共産ジエンモノマーのうちの 少なくとも一方の具合生成物から成り、その生成物は少なくともも 個の製業賦予の未増オメガーアルケニル器を有する折しい程期の蓄 分子モノマー(今後・マクロモノマーこと呼ぶ)を是伏する。 6う ひとつの観点において、叛災マグロモノマーはエチレンとアルフェ ーオレフィンモノマーとを共重合して、总重復額必有するグラフト コポリマーを形成することができる。このグラフトコポリマーは、 コーティングおよび旅形材料として有用である。マクロモノマーは、 化学過ぎ物を分析および関製分配するためのクロマトグラフィー支 特体のコーティングとして有用である。

#### 発明の背景

近年多くの関心が確々の良く知られたマクロモノマーの合成、特 性快定および反応性に関して同けられて来た。マクロモノマーにつ いてのこの関心事はそれらのグラフトコポリマーの関撃における中 関体としての有用性から生じるものである。これらのコポリマーは、 コーティングおよび成形材料の技術において多くの有力な応用を有 T&.

ある従来技術のマクロモノマーは、エテレンとポリプロピレンの ような係載ナルファーオレフィンとの共富合が可属である。

るる荏重のステレン、軍換スチレン、ブタジエンおよび灌集ブタ ジェンマクロモノマーの 作々 は歯裂的に当技術分野において周州で

#### れマクロモノマーを生成する。

ミルコピッチはマクロモノマーの使用佐の数元の中(米国特炸列 図書第 3,842,059号、 4 間、 (4行から 5 覆 3 行および2) 情(41行) で、 マクロモノマーがフリーラジカル、アニオン性、カチオン性、複合 および配位技術を使用して重合できることを観示する。彼はちらに ZX放送をC。からC・,アルファーオレフィンと他のエテレンのよう な不飽和モノマーとを共業合するために使用できることを開示する (米国特許明福書第 3,892.493号、3 慎、5#-68行:朱国特許明報 **当第 3,842.059号、18額、28~35行および朱田仲昨明何番馬** 3,862,257考、4個、43~53行)。しかしえルコピッチはC。以下

のアルファーオレフィンでのヤクロモノマーのZiester-Netsa(2月) グラフト革命を別示しているにすぎない。

プリーラジカル条件下での重合では、例えばアクリル酸モノマー のようなコポリマーを形成するС米技術のミルコピッチのマクロモ ノマーはエメダラワト共享合には非反応性である。

カチナン性の重合可能なイソプチレン=由来マクロモノマーから のグラフトコポリマーは、米国特許労和書祭 4,327,201号に記載さ れている。特許複者の開示のZI宣合モノマーは、反復単位中の(信 以下の炭素減子のオレフィンに限定されている。

#### 発明の無的

縄的に、本発第は、エテニルブレーンおよび共長ジェンモノマー のうちの少なくとも一方の重合生成物から成り、その生成物は少な くともも使の異常な子の宋祖オメガーアルケニル首を有する新しい 重頻の高分子モノマーを提供する、このマクロモノマーは、アニオ ン性リピングポリマー技術により合政される。本見頭の軒腹マクロ モノマー味、ランダム、ブロックまたはチーパーブロックポリマー

### 特表平6~505035 (4)

で、約2,000 から30,000の数平均分子量ならびに広観なおうス能移 温度を有する。それらは直集、分数およびスター(atar)マタロモ ノマーを含み、それらは2H配位触床の存在下で他の共享合し得るエ チレンのような-不然和モノマーに加えて、アルフォーオレフィン と即共重合する点が独特である。従来のマクロモノマーとは異なり、 本紀界のフルケニル第一会有マクロモノマーは、少なくともふたつ のメチレン関係器(これはポリマー中の、振りの部分のアルケムル 盖のビニル差とは無れている)を有ずる。そのような分離は33条件 下で、毎性基、即ち

迄を含有するマクロギノマーのアルファーオシフィンとの共産合を、 価性差がルイス故と配位する時に容易にする。このような分離無し ではルイス酸の配位件の存在下であっても共重会は起こらない。

もうひとつの無点において、ふたつの方法、【およびをを、本発 男のマクロモノツーを登扱するために関示する。 万法(により、マ クロモノマーはアニオン的にエテニルアレーンおよび/共役ジエン モノマーのうちの少なくとも一方を重合してリピングポリマーを形 成し、そしてリビングワニオンを終止は罪(罰えばオメガーアルケ ニル裏のような多官能性および求抜置後反応を行うことができるひ とつ以上の基を有する)で特化して作成される。有用な発止被避せ、 反出してカルボニル連絡器を含有するマクロモノマーを形成する (以下の反応数要」に示される) オメガーアルケニル並ハライド、 およびオメガーアルケニル モノー、ジーおよびトリーハロシラン であり。この高い反応性シリコンーハロゲン結合は、狭い分子量分 **おを有する直接、分数およびスターマクロモノマーの製料された**類 鍼を可能にする(以下の反応極要工に示される)。

ロモノマーとひとつ以上のローオレフィンとを反応させて、コポリ マーを提供することを含む。

#### 本出職において1

本見明のマクロモノマーおよびグラフトコポリマーに関する流像 および合名法は、L.B.スパーリング(Speciing)の『物理的重合科 学の紹介」(Introduction to Physical Polymer Science)、ジョン ウィリー (John Hiley) 、FY、1986、第39-47頁、第11-116 頁お 上び第 219-280 真により世界されたものであり、これは参照によ り本実施書に個人される。

『リピングボリマー』とは、不通句の不存在下で正式な特止反応 をしない、即ち転卒反応の秩止が誘いフェオン性宣合により調盟さ れたポリマーを事物する(コーピィ、(ポリマー:現代の材料化学 および物理』、インテキスト延集、出版、RY, 1973、原82-3頁: Cowle, "Polymora : Chemistry and Physics of Moders Entertain" [atext Ed.Pab. Hf. 1973, p82 - 8 )..

- エテニルフレーンおよび共役ジエンポリマーのうちの少なくと も一方。とは、エチニルアレーン(即ちビニル直換方等族类化水岩) および共役ジエンのいずれかまたは両方からの反復単位を有するり ピングポリマーを意味しょ

"Zlegior-Rates (ZA) 放弦"とは、セイモアーおよびカラハー (Sepense and Carraher)「ポリマー化学」ヤーモル(テッカー社) Rt. (1986) 第 296页 ("Polyacy Chambery" Agree! Dakker, [cc...) により記載された性質を有する 2 - 成分単位弱地消息だは漁螂を塞 敷し:

で直鎖オメガーアルケニル者でとは以下の番)-CaRoa-CBa-CRao CB-CH.(武中立はなからloである)、そ有する盗を意味し: \* アルファーオレフィン \* とは低電のピニルー合育度拡散モノマ

方法でによりマクロモノマーは、オメガーブルケニル差を立実す **る関抗部とアニオン的に富むし得るエチニルアレーンおよび/また** は共役ジニン盃本モノマーのう 5の少なくとも一方とを変更させて リピングポリコーを形成し、リピングアニオンを単枝補で周知のブ ルコールと反応させることにより終止して直接模型される。量合な よび終止反応を反応量要はに要約する。

終止中、ひとつのリピングポリマーアニオンを名求は置独反応に て終止する。発来技者の価性マクロモノマーとは損なり、本熟男で 使用するマクロモノマーはアニナン性量合工程に通合性である。即 ち、オメガーアルケニル基モれ食体をたは娘の重合し降るモノマー はアニオン性重合を昇皮ー開始することができない。それは能未抜 術の技止は裏であるビニル表を否定化してさらにアニオン性重合を する共成効果をメテレン関係器が敵種するからである。 これは分子 量分布を増大させる分岐化្原及のを抑除し、ならびに整座技術のマ クロモノマーにおいて反応感位の損失を引き起こす。 もし、より少 ない反応性アニオンを緊痛するならば、終止は無の反応的にエチレ ンオキシとまたは裏裏エチレンオキシドを砂距することによりりビ ングポリマーアニオンをアルコキシアニオンに転換することができ 4 (以下の反応最悪しおよび目に示す)。

さらなる気点において、本発明はローオレフィンを有する本発明 のマクロモノマーのグラフトコポリマーを提供する。新康コポリマ - の重量平均分子量は、50,000から 100,000,000の距隔内であり、 好生しくは 100,000から50,000,000、乗も好せしくは 250,000から 40,000,000の電阻内である。

きるなる鍼点において、牛発男はZloslor-Kalto (ZM)タイプの配 位触握を使用して、グラフトコポリマーの作成弦を提供する。この 方性には、美水、不管性有機線取中で2両放送の存在下で発気のマク

### ~を念染し、本出版ではエチレンを含み;

\*マクロモノマー とは数平均分子量が設百から数方の範囲の水 リマーで、宮東益・GI<sub>4</sub>-CI<sub>4</sub>-CR<sub>4</sub>-CR<sub>4</sub> を持ちょそして

\*オキシ皮化水深 \*とは水金、炭素およびエーチル酸素原子を含 有する猫を進味する。

本発列者の知る採り、ヘテロ原子を含む官信益を有するマクロモ ノマーとエテレン又は首型オレフィンとのSH共重合を関分している 従来技術はない。

#### 医菌の眩阜な証明

### **丞付の図集において:**

図1. 8 および8 世界駅のコポリマーの電子製造値卒業を楽し、 倍率は 100,000×である。

#### 好選な財権の既明

本先明のマクロモノマーは一般式!

8"-Z-L-C.N..-GB.CH.-CN-CN-

(B\*-Z-L\*), 8 ..., \$1-C.E..C#,C#,C#-C#.

で急ずことができ、式中

R! は独和または不認和の、 2 から20属の観常原子を有する 紐状炎化水素器、3か620個の複葉原子を有する分娩炎化水業器、 または5か620個の炭素原子を有する重状皮化水素落であり1

nは 0 から15の僕、好をしくは 0 からもの個を有する残骸で 80 L

p は 1 . 22たは3の値をもつ曳放、各Rは独立して一属の 炎化水素高であって l から18個の災素原子を有するアルキル落、 6 から10個の農会域子を有するアリール姿、3から10個の資金原子を

**特表平6~505035(5)** 

者ずる蟹状炭化水溶薬から選択され、肝をしくはRはメチルをたは ニチルでもりょ

.c. および

ᇿᅜ から成る書から選択された二隅の退枯谷であり、ここでR! むよび Rº は独立して水溝、C, からC, アルキル番、フェニル番、また はR. およびR. の質ががそれらに符合している民業原子と一緒に 5 または 6 個の炭雲原子を有する理を形成し;そして

し」は共有結合質には二個の連結基

-Gx-G8-0- でわりょそして

2は重合し得るエテニルフレーン及び共役ジェンモノマーの

いずれかまたは両方から欧澤された二価のポリマー整道である。 より発標にはZは、1) 8 から20値の炭素原子を有するひとつ以 上のエテニルアレーン、2) 4 から20個の説素原子を安するひとつ 以上の共役ジェンモノマー、ののとつまたは何方のプニオン性重合 から得た二年のポリマー性器である。

・ 二属のポリャー性基であるではエテニルアレーンモノマーのみ、 **望たは共電ジエンモノマーのみからのホモポリマー性美であること** もできる。このポリマーはまた、エテコルアレーンおよび共使ジェ ンモノマーの異方から形成されたコポリマーであることもできる。 このコポリマーは、ラングムコポリマー、プロックのコポリマーま たはチーバーブロックコポリマーであることができる。 こがブロッ クコポリマーである時、それはモノブロック、ジーブロックをたせ より高数であることもできる。好ましくは2は1500から30,000、よ り好ましくは 2.000かも30.000の範囲の数平均分子量。 ならびに 1.08から 5.0、好ましくは1.05から 3.0の範囲の多分被性を有する。 を封し、武中

各 $R^{\star}$  ,  $R^{\star}$  むよび $R^{\star}$  は独立して、水素、フェニル、1 か ら12個の農業原子を有するアルキルまたはアルケニル基であり ((R『 ←R~ →Rりか合計でほより大きくせることは左い)、又 は任金に $R^{*}$  、 $R^{*}$  および $R^{*}$  のふたつせぞれらに結合している災 オステと一神にひとつまたはふたつの台和又は不効和の 6 または 6 園の製業原子薬を形成し、好ましくは各R<sup>3</sup> . R <sup>4</sup> およびR <sup>4</sup> は水 柔またはメチルであり:

好源な路径において、二番のボリマー性で高は一般式。

/R・)はらから!!質の以素似子を有するアリール基であり、任 **津に1から1日の炭素原子を有する佐瓜アルキル差、トリアルキル** シリル、2、2-ジアルキルアルコキンシリル、N、N-ビス(ト リメチルシリル) アミノ、トリメチルシロキシエチルおよび1.1 ージメチルエトキシカルボニル茹で試換され」そして

ェ、ッヤよびェは双であり、w,ッおよびェの食汁が10から 200の範囲内におる場合、モれぞれに 1 から 200の間の数である。

Z 装 (少なくともひとつのエテニルアレーン及び共位ジェン とのアニオン性国合により得たマクロモノマーのポリマー性障分) を作るために使用したアニオン性は合法は、ガリマー技術分響にお いて周知である。そのような方法はG. オデナン(G.9dise) により 「黒合連接」ウィリーーインターサイエンス(Hiley Inbersalignss。

(1981),昂 372~405 広沽べられている。例えば2蓋をエテュルア レーンおよび典徴ジエンモノマーの少なくとも一方の重合により、 **宝金工程に関与しない。または干燥しない鉄化水器をたはエーテル** のような不活性有機関係中でアルカリ金属以化水常の、またはアル コ中シド塩の使用により便利に調整できる。

もから20領の異常属子を有し、アニオン法で重合し得る任意の共 役グエンモ、ポリマー性で基の模型において使用できる。皮製状お よび分数共役ジェンに吐し

1. 3ープタジエン、1. 3ーベンタジエン、1. 3ーヘキサジエ ン、1、3~ヘアタジエン、2~メチル~1、3~ブタジエン(4 ソプレン)、2、3-ジメチルー1、8-ブタジエン、2、8-ツ エテルーし、3-ブタジエン、2,8-ジメテルーし、3-ヘキツ ジエン、2-フェニルー1.3-ブタジエン、2,3-ジフェニル - 1. コープタジエン、2 - メチルー 5 - メチレソー 2, フーオク タジエン (ミルセン) などがゐる。 微状共長ジエンには:

1. 2-ピス(メチレン)シクロヘブタン、↓. 2-ピス(メチレ ン) シクロヘキサン、3 - メチレンジタロヘキセン、1 - エテニル シクロヘキヘン、1ーエテニルシクロペンテン、 2、 3 ービス (メ チレン) ビシタロ(2.2.1)ヘアタンなどがある。

アニオン法で重合し得る、 8 から約20個の炭素原子を有する任富 のエテニルアレーンは二矢の2巻の資表において使用できる。例と 1.7:

スチレン(エテニルベンゼン)、αーメチルスチレン((1ーメチル エデニル) ベンゼン) 、1~エチニル~3~1チ ルベンゼン、1~ エテニルー3-メチルベンゼン、1-エテニルー4-メチルベンゼ ン、【ーエテニルー 4~(1.1-ジメテルエテル)ペンゼン、 4 - Y子シルー1-エチニルベンゼン、1-エテニルナフタレン、2

ーエチニルアントラセン、10ーエテニルアントラセン、1ーエチニ ルフルナレン、2-エテニルフェナントレン、1-エチニルピレン などがある。本発明のマクロモノマーにまでガラス温度モ上昇をサ ることを受偶する話で重義され、アニオン性温会条件において非反 応伐であるエチニルアレーンの例には:

1ーエナニルー 4ーメチルペンゼン、1ーエチニルー 4ーエチルベ ンゼン、1 - エテニル- 4 - <u>L</u>-アテルベンゼン、1 - エテニルー ルーミーメチルエトキシシリル) ペンゼン、ミーエテニルーもー (N. Nービス(トリメチルシリル)プキノ)ベンゼン、1ーエテ ニルーもー ( (1・ Iージメチル) エトキシカルガニル] ベンゼン なとがある。

アニオン性重合の協始飛ば、任堂のモノ甘塑性リピングポリマ を生成する任意のアルカリ 会議技化水素塩(即ち、ポリケーの弁護 末橋のみに反応性イオンを含有する) でよい。そのような協計剤に は、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの有機金属良化水常塩が あり、例えば20種またはそれ以上、および好ましくは8個までの使 **宋畝子を含有するアルキル又はアルケニルラジカルがある。アルカ** リ金属有限両站剤の例示として、エチルソディウェ、プロビルソデ **ノウム、フェニルソディウム、エチルリテウム、ブロビルリテウム、** ロープナルリチウム、リープテルリテウム、tortープテルリチウム、 8-ブテニルリチウム、6-ベンテニルリチウム、8-ヘキセニル リチワム、1-オクテニルリチウム、ナトリウムメトキシドおよび カリウムブトキシドがある。好達な関始制は、aーブチルリテウム、 sacープチルリチクムおよび3-ブテニルリチウムでゐる。本発明 の好遇なマクロモノマーは、一76七から約 300七の電話のガラス伝 各単位を有する。

12%

「本発房のリビングボリブーアニオンは、ミルコピッチらにより記 最された方也(米国特許明督書店 3.786.[16 守お上び 3,8(3,059号) により慎重できる。本発明のマクロモノマーはミルコピッチらのマ クロモノマーとは、孫性都安全有するマクロモノマーがZV条件下で 番性素をルイス壁と配位させることにより草含できる点が背当的に 単化る\_

### 7.基を中限するためのでニオン性質分に限するで程を体

アニオシ性重合について使用する基皮はモノマーに佐存する。一 級内に、反応は約~100 せから約~100 せの範囲の選延で行われる。 さらにアニナン性重合は、開始刑またはリビングアニオンを破壊す る水や酸素のような物質を摂除する制度された条件下で行われる。 この重合はそれゆえに許価性の無水有暴冷値で、質染、ナルゴンを たはへりつんのような不否性ガスのブランケット下で行われる。無 永投版は開始剤とセノマーの転移および千分な混合を容易にする。 好道な特性は炭化水素さたはエーテルであり、ヘキサン、ヘブタン のような政和自動機およびジメテルエーテルおよびジェテルエーテ ルのような最後胎劫疾免化水学:およびテトラヒドロフランのよう 2.世紀エーテルを含む。

### □-アルケニル末費マクロモノマーの慎量

方法しの役上タイプ人芸业により、リビングポリマーフニオン、 R・ースクをポメガーエチレンの一不世和塩酸純止ば型で特止でき る。これはカルボニル組合西含省マクロモノマー(式しにおいてし はり) を直する。

終止ナイブBによりリビングポリマーアニオンモスチレンナキシ -C-Yと(または気臓よチレンオキシγと)反応させて 2°4−アルコキ シアニオンを生成することができる。このアルコキシアニオンは次

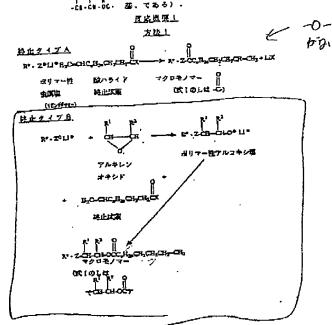
Xはハロゲン菓子、好ましくは森米である。

**夏公長型Ⅱに示した方法Ⅰの共止タイプでにより、リビングポリ** マーをオメガーエチレンの-不飽和クロロシラン特止は漢で特止し でシリル送站高を含有するマクロモノマーを生故することができる。 方法1の純止タイプロにより、リビングポリマーモアルギレンオ キシドと反応させて、得られたプルコキシアニオンを、オメガーエ チレンの一不連和クロロシランで終止は海で終止できる。

Si-Ci結合の反応性は終止反応の効率を上界させるので、マクセ モノマーは高収量で得られる。シリル終止は要にはオメガーアルキ ルージー、およびトリークロロシランもあり、これは狭い分子量分 おも有する分岐およびスクーマクロモノマーの海峡を可能とする (似下の反応機要 [に示すような)。

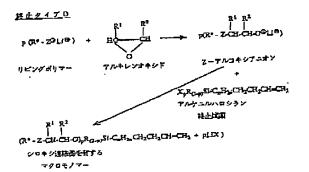
### 技表平6~505035 (き)

にナメガーブルケニルカルポン酸ハライド終止は果む反应して、オ チンカルポニル連絡癌を含有するマクロモノマーを生限する(式) #1 P 0 1 1 日 -CR-CR-DC. 恋、である)。



#### 反应表现上 方法 [

铁正名式工匠  $X_{p}^{2}$ p (R\* - ZOLIS) アルケニルハロシラン 种小块 リピングポリマー (K-2) ky si -CH2 - CH2CH2CH-CH シリル連続をおむする マクロモノマ・



式中R'、R' R'、x、aぉよびgはずでに延費したものでゐ 方法なにほって、オメガーブルケニルアルカリ会は連開始消モア ニオン性変合症に使用できる。得られたリビングポリマーにおいて に、配位站台はブルケニル岳モボリマー気に透照する。リピングで

### 特表平6-505035 (7)

ニオンに次にメタノール、エタノールをたはイソプロパノールのような当住権分野で用知の信頼アルコールとの反応では止されることができる。 重合および終止反応に以下の反応は要すに要約される。

反**您**既要见 方位见

. .

<sub>ಗ್ರ</sub>ಂ-ಯನ್ನಾದ್ವಾದ್ಯಸ್ಥೄೌಟಿ\* +

アルケニルリチウム

共役ジェン

エナニルアレーン

674439

ルスペポルユー E<sup>2</sup>O-CECH<sup>2</sup>CE<sup>3</sup>C<sup>2</sup>H<sup>2σ</sup>-E<sub>2</sub>TT<sub>®</sub>

1 ブルコール

H1C-CBCH2CG1C,H2,-2-H

共有结合管理学者

式中R°、R′、R°、R°、 スお上びっぱずでに定様したもので

ある。
 方也! - 特止タイプ A および日で使用する純止は深は、15個までのメチャン本、および好ましくは3 メテレン基以上を含有するアルケノイルクロリド類から選択されてもよい。アルケノイルクロリド ほとしては、5 - ヘキセノイルクロリド、6 - ヘブナノイルクロリド、10-ナンデセノイルクロリド、13 - テトラデセノイルクロリドおよびパーオククデセノイルクロリドがある。より好せしいアルケノイルクロリドは5 - ヘキセノイルクロリドおよび10- カンデセノイルクロリ

会有する;それゆえに、方法1のマクロモノマーとは異なり、特止 反応の効率および収受はリピングポリマーのマクロモノマーへの転 機に影響しない。

マクロモノマーの数率均分子量は、関語用プモノマー比により決定でき、開始剤の重はモノマーのモル当たり約0.001 から約0.1モルをたはそれ以上で、活性企馬により種々に異なってよい、好ましては、関始剤の環境はモノマーのモル当たり約0.002 から約0.04モルの遺性アルカリ企馬となるであろう。小さい額始前ノモノマー比はど、より高い数平均分子量となる。

アルファーオルフィンでのマクロモノマーの32配位グラフト共戦会 発明のマクロモノマーは、23配位数域の存在でエチレンの不過 和モノマー(好正しくはアルファーオレフィン)を印座に会配合する。マクロペノマーのオメガーアルケニル高は有数のメチレン間隔 基を育し、これに振性の透視だっる。この分配は、()ビニル高の を共鳴および立体効果から傾尾する。この分配は、()ビニル高の を妨性を増大させ、低ってコポリマー中のマクロモノマーの機関外 が大きせる、2)所型しない分便関反応を認少させる。当技術がおよい においては、ヘテロ原子へで有(Bち、少なくともひとつの511代を での原子)マクロモノマー、例えば方は「および3により提供があれる。 には同な位性域の存在ででアルファーオレフィンと反応できると 知られている。

本名男のマクロモノツー誘導グラフトコポリマーは単位!

t Cit, - Cit; ∫,

5一指に排煙

ドである。最も好ましいアルケノイルクロリドは、10デモノイルクロリドである。

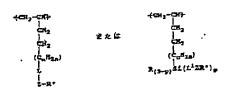
方法1、特止タイプでおよびDで使用する秩止は重は18までのメテレン器、および好さしくは1メテレン等以上を含有するオメガーアルケノイルへロシラン競から通択されてもよく、これは消滅されているか(大)または実施例に関示する方法を使用して作ることもできる(以下に記載)。4-アルケニルハワシラン銭の例示としては、例えば:

3-7 テニルジメチルクロロシラン、5- ヘキセニルジメチルクロロシラン( $\pm$ )、7- オクチニルジメチルクロロシラン、2- メテル・5- ヘキセニルジメテルクロロシラン、17- オクチェルジメチルクロロシラン、5- ヘキセニルゾフェニルクロロシラン、1- オアニルメチルジンロセンラン、1- オクテニルメチルジブロセンラン、1- オヤニルトリクロロシラン( $\pm$ )、1- オクテニルトリクロロシラン( $\pm$ )がある。

まこれらのアルケニルクロロシランはベトラーテ システムズ、ブ カストル、PA 19007 (Petearch Systems, Striatel, PA 19007)から 入手できる。

お反応性ピニルアルキルハロンラン無を使用する電楽のシリルを含有マクロモノマーとは異なり、本発明のシリル連合有マクロモノマーはハロシラン共止は異のSI-CIの高度密性中人に高収量で得られ、すなわち終止度応の効率が上昇する。この上昇した約止効単は、ソー、トリークロヤンラン終止は異を使用した時、分数およびスターマクロモノマーの高収量調整を容易にする。

方柱1のそれぞれの関始部分子はブルケニル書を含有するので、 連成するそれぞれのリビングボリマーアニオンは、アルケニル書を



および好ましくは一般式:

を有するマクロモノマーの単位から成り、

式中R\* は水常をたは1から16個の従常原子を有するアルキル為であり:L, し', n, p, R\*, Rかよびをは上記に 定表したものであり)

そして a およびりはグラフトコポリマーに 60.000から10.000,000の 及平均分子量を与え、( a + b )の 0.1から25度量%、好生しくは ( a + b )の 0.1から10重量%を有する放てある。

エテレンおよび式CH。-CB-R\*(式中R\*は上記に定義したとおり)のアルファーオレフィンのうちの少なくとも一方、ならびに本気可のマクロモノマーの共並合は28配位対域を使用して行うことができる。2水配位対域系はセイモアーおよびカーラへ-(Saysour add Carraher)、同上、第 295頁に記載されている。好過な対域系はジアル

### 将表平6-505035 (日)

一般的に、マタロモノマーがエテレン、プロピレン、ブチレンま たはアミレンで共重合された時、底成したグラフトコポリマーは朝 液用プラスチックである。一般的に、 1) C、 - C いてルファーオ レフィンかグラフトコポリマーを作るために使用された神、 重断箱 **原性の圧力感受在接着剤が得られる、?)Ciimci゚ナルファーオ** レフィンが使用された時、高浩智者は与を化する、圧力高失性授者 羽または熱値性化排造用煙着剤が得られる、そして S) C (1-C)。 アルファーオレフィンかグラフトコポリマーを作るために使用され た時、佐陸署刑コーティングが得られる。しかし 0 から40重要Xの C。 - C。アルフェーオレフィンモノマーをグラフトコポリマー中 に使見して、 ポリマーの注質を上記のごとく 変更すること が可能で

本発列の目的お上び利点は、以下の実施別できらに散明されるが、 これらの実施例で述べられたそれらの特定の材料および量は他の条 件および幹婦と同様に本発明を不益に緊張すべきものではない。

#### 末進訊

以下の詳細な記載は、アルケニルー機器マクロモノマーの関訴法 の実施例を含む。しから21のマクロモノマー関型後は以下に函数さ れ、それらの分子費および多分散性は悪!に与えられる。多くの実 推倒中のすべての移治よび質分率は特定しない残り重量である。ユ オリマー中のマクロモノマーの存在はゲル透透クロマトグラフィー によって角包された。・

#### 肝質の定量

放平均分子量 (Wi) および重量平均分子量 (Wi) はぶりマー区科 の分子量分布の数学的記載法としてよく知られている。

多分散性、"門"として鳴されるが、はマクロモノマーの分子量 分布の同定であり、福ノ流として定義される。一般的に本発界のコ

ギルアルミニウムクロリドノチタニウムトリクロリドまたは、ジア ルチルアルミニケムセスキクロリドバナジケムオキシトリクロリド である。反応は不否性情経の存在下で、最度約~100 てから約 100 七の戦闘内で移ごる。選到な非孫性有機領集は、ヘプタン、トルエ ン、ヘキサン、シクロヘキサン、ペンタン、などがある。冷咳の黄 は一般的に反応数および存貨の全重量の約10から約30隻量外である。 さらに、(C:83); pl. A|C); SnCl. および8Cl:のようなルイス酸 の約1.5 からまモル通判量を、カルポニル連結券を合有するマクロ モノマーに加え、共宣合工程中の極能退結落と排放板の間の改造的 **治豆反応を非除する複合体を形成することができる。20共重合にお** けるそのような複合体は当技術において新規であると思われる。

**戸退なアルファーオレフィンコモノマーは、似定的にではなくエ** チレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンチン、1 - ヘキセン、 1ーナクテン、1ーアセン、1ーヘキサデセン、1ーオクタデセン。 などの直鎖状プルファーナレフィンがある:そして2-メチルブテ ソ、8-メチルヘキセン、8-メチルデセンなどのような分岐ブル フォーオレフィンがある。

海吸歯様も有し、好ましくはビーズ状態、パブルまたビ維性状で あるがリマー、セラミック、ガラスの本発形のマクロモノマーは、 クロマトグラフィー支持体上へのコーティングとして有用であり、 ならびにグラフトコポリマーから決議された(宣合により)アルフ ェーオレフォンの新しい推選を瞬間するための中間保として利用で るる。使用するモノマーのタイプおよび割合はコペノマーの機械的 世質を決定する。アルファニオレフィソモノマーのマクロモノマー に対する耐合は、77対98.9から25対0.1 重量分の範囲である。この コポリマーは構造用プラスチック、熱悟性化稳造用設准刷および挿 し出し成型可能な低機者コーティングとして有用である。

## ポリマーの『PFでは1.05から5、好生しくは1.05から3の飢憊であ

前区の各用単は、よりマー化学省および他の技術者に命名欲とし で馬知である。これらの用語に関するさらなる白来は<u>ポリマー化学</u> <u>の実験的方法(Experiesztat Mathed in Polymer Chamistry)、ウ</u> ィリー台よびサンズ(Hiley and Seps)、1981年、第3葉、『分子 量平均 (Molacetar Halght Averages) ) 占表现を付けられた。第57 -61頁に見いだすことができる。

### ゲルは過2日マトグラフィニ

ポリマー性モノマーの分子量分布の特性決定は従来のゲル透過ク ロマトグラフィー(GPC) により行うことができる。

ヒューレットパーカード モデル1084% (Bewlett-Packard Rode) [(BiB) は、其性関連体クロマトグラフであり、10°A、10°A、10°A。 ló\*1, 500Aおよび100Aのサイズの6つのカルトラSTYBICEL RT×カラ ムモすっての調定用に支援していた。世共をトルエンに体解し、0.5 マイクロメーターのポリテトラフルオロエキレンフィルターを選し た。 抜料を 170g 1 から 200g 1 の容量で洗入し、分名たり 1 =1の 彼認で何でに保存したカラムを達して将出した。永然間を放出替は ヒューレットパーカード モデル198171であった。このシステムは ポリステレン毛根学として使用し計算された。すべての GPC針算は ヒューレットパーカード モデル3388インテグレーターならびにす ぺての分子量平均はポリステレン原量分子量である。分子量平均お よび多分数性は関準法に従って計算された。 EPC試験法は"現代の タイズ染味液体クロマトグラフィー \* (Bedara Size Esclusion Liquid Chroyalography')、実施的ゲル改造クロマトグラフィー、 ジェンティリーおよびサンズ、1979年にさらに以明されている。

### タイプ人当よびタイプ日共上は黒の合成

1 » ) <u>5 - ヘキセン性</u>: • - カプロラクトン(40g, 0.35モル)を、 50D-610 でに保持された熱分解袋間に加えた。ラクトンモ 0.5-0.6g/分の進度で加えた。26gの担生成物を得た。生成例を美数 水栗ナトリウムおよび塩化ナトリウムの旋和溶板(150eL) に混合し、 後しく見押し、次にトルエンでの預出を繰り返し、未反応のモーカ プロラクトンを早間した。水視を5%の水性塩化水素酸で放化し、 碌い貴色物の形成を生じた。この体を早悪し、トルエン(100 mL) と 混合し、約和の水性塩化ナトリウム博派(50ml) で洗浄した。

有機相を禁水延減マグネシウム上で乾燥し怪垢を除去した。舊官 で57~59で/0.18==で誘要する点成物を22%の収量で得、スペクト ル分析で5~ヘキセン酸であることを強限した。

1 b) <u>5 - ヘキセノイルクロリド</u>:建筑機関引に固定された 100sl **の 7 一首フラスコ 、(資本人出口チューブ、および磁気保持様がつ** いている) にるーヘキセノイルタロリドを付加した。チオニルタロ リド(12.4 、 100mモル)を30分にわたって領下した。反応温度を 25でに米市浴の手段により栽培した。テオニルクロリドの弘加後。 **生装で10分間、領押した。反応を次にガスの発生がおさまるまで75** でに加熱して、宝温に冷却し、そして産業等間気下で12時間、無斧 した。育く英色い怜悯を高智して詩意している85%収量の生成物を 得た。スペクトル分析で所収の5~へキャノイルクロリドであるこ とを確認した。

### <u>クイア C およびタイプ D 終止 関係の合应</u>

2 a) \$-ヘキセニルジメテルクロロシラン:すべてのガラス容器 およびシリンジを 110℃で一裏数塊した、1、5 - ヘキラジエンお よびジノチルクロロシランを使用和に褒素下で無望した。蓮说楊昭 器(3つ質フラスコ、為数(septus)、磁気旋体体、パラフィン法

将表平6-505035 (9)

ノ0.5mm で無数する生成物を37%の収置で得た。

/0.15mmで需要する生成物を39%の収量で得た。

CN.-CH(CN.),CB-CN. + SSICI, --> CH3-CB(CN.) .SIGI. 21) <u>7-オクテェルトリクロロシラン</u>:手順は上筒5-ヘキセニ ルジクロロシランについて記憶されたものと再様である。 45ー49で

#### <u>アルケニル開始刑の合成</u>

- 3 2 ) ビス (3-ブテニル) 水鉄の賃軽:3-ブテニルマグネシウ ムブロミドの移浪(187ミリモルのしーブロモー3ープテン25g、お よび 208ミリモルのマグネシウム 5 g を40eLのテトラヒドロプラン 智蔵中から模型)に、テトラヒドロプラン中の63 à リモル塩化太銀 25.2gの接流を50℃で健搾しながら単下した。60℃で2時間推停し 後、反応退合物をリー5での水で加水分別した。有機相を水物から 分割した:住成物を高留してピスプラニル水理を60%の収量で得た。 所望の生成物の収量はガスクロマトグラフィー (GC) および AREAR を確認した。
- 3 b) 3-ブラニルリテウムの質量:3-ブチニルリテウムは、1.5 mのリチウム(0.22モル)を50ミリモルのピスー3っプテニル水量 を含む 100mLのヘキサン中に分散して調要した。反方をGCで監視し た。禁酒により、 BC(での情定により指示されるように大量のき-プチニルリチウムを得た。
- るよ) ビス (イ~ベンテニル) 水銀の風製 : イーベンテニルマグネ シウムプロスドの存在(189ミリモルのしープロモーしっペンテン86 €、および 208ミリモルのマグネシウム 5 g を40cLのテトラヒドロ フランから向戦)に、50mlのテトラキドセプラン中の93名リモル塩 化水泉25.2gの捏塩を50セで世界しながら海下した。60セで2時間 **茂粋した後、反応進合物をローSヒの木で加水分解した。有難相を** 水根から分離した | 生成物を進習してミープチニル水線を67%の単

パブラー(bubblee) に雪がれた塩素入出口がついている) にちっへ キサジエン(8.3g. 100mモル) およびジメチルクロロシラン(4.7 g, 50点さル) を付加した。白金油軽冷微(キシレン中 3.6%Pt) (100aps) 老良宓混合波に加え、50℃に維持し、シリンジを斯型に黄 進した。混合液を数時間減減した。反応速度は高外線分光分析核に より逸跡した。反応の終わりに、S6セ/0.23mmで張絮する茨張の度 粉を56%の収量で得た。

- 2 b) <u>フーメクテニルジノチルクロロシラン</u>: 手順は上院に記載さ れたものと同様である。15.6g(156mそル) の1.1-オクタジス ン、および100pp=の自会法路路被(チジレン中 3.5%Pt)を宣案下 で重視した。道は温度で 8.0gの (85ロモル) のジメチルクロロシ ランを補下した。理合物をたらに敷除間道度した。完了、すなわち 反応を身外膜分充分許许で監視した。反応を進じて警察等面気を雑 持した。祖令物を其空裏官し、48~50七/0.19mmで途壁する良物を 50%の収量で等、解水状態で保存し、内部オレフィンへの異性化を
- 2 c) <u>5-ヘキャニルスナルジクロロシラン</u> 1 手順は上記 5 ヘキ セニルジメチルクロロシランについて記載されたらのと同様である。 B.4g (100mモル) のし、ちーヘキャジエンを自合触媒(100gpp) とともに理性した。混合物に 5.7g (50mモル) ロメチルジクロロ シランモ30分にわたって関下した。反応の第丁は赤井線分売分析法 で監視した。65セン0.22==で禁留する生成物を55メの収費で得た。 2 d) <u>ユーオクラニルメテルジクロロシラン</u>:子鷹は上記 5 - ヘキ セニルメチルジクロロシランについて記載されたものと関係である。 BRセノG.ios で放留する生成気を持ちの収象で得た。
- 2 4) <u>5 ヘキセニル上リクロロシラン</u>: 手順は上記 5 ヘキセニ ルジクロロシランについて記載されたものと関係である。35~36で

重で得た。化合物の両位はガスクロマトグラフィー (GC) および igangを確認した。

5 d) <u>モーベンテニルリケウムの模型</u>: 4 - ペンチニルリチウムモ 503リモルのピスー (4ーペンテニル) 水気を含む 1904Lのヘキサ ン中の 1.5gのリチウム分散物 (0.22モル) を反応させて試験した。 反応をガスクロマトグラフィーで変視した。鏡通により、 ICIでの 彼定により指示されるように大量の4-ペンテニルリテラムを得た。 **登換スチレンモノマーの頂型** 

### 4 = ) 4 - (トリメテルシリル)スチレン:

乾燥テトラヒドロフラン(TBF)(40el) 中のトリメチルクロロシラ ン冷波(1.83g, 72.4ミリモル)を90分間にわたって、(L-ビニ ルフェニル) マグネシウムクロリ F 接液(100mLの fBP中の72.4えり モルの4ービニルフェニルクロリド10g、および 100ミリチルのマ グネシクム2.43mから調整された)に関下した。動加中、温度を10 てに延付した。反応収合例を玄温で、复常非額気下で20時間以降し 文。祖生政物を45~48 で / 0.5=e での直接護督により45 X の収量で 係た。

- 4 b) <u>スープロポチンジメチルクロロシラン</u>: looglo n ーヘキサ ソ中のインプロバノール(12.04g. 200ミリモル) およびトリスチ ルアミン (20.3 s . 200ミリモル) をゆっくりと 100mLのユーヘキ サン中のタメテルジクロロシラン(25.78g, 800ミリモル) の既辞 節根に、0℃で90分間にわたって、窒素雰囲気下に添加した。現合 物を重視で 6 時間損件した後、白色団体を破過しューヘキサンで洗 移した、進合した途性を分置的(fractloss)ly)に薫客して、95で ノlongで移動する所質の生成物を24%の収量で得た。
- ( ( ) \_(4 -ビニルフェニル) ジメチルーミープコポキシシラン: 乾燥THY (50ml)中のイソプロポキシジョチルクロロシラン(15.2m・

100ミリモル)を(もービニルフェニル)マグネシウムクロリドの 存近(100mLの乾燥TH) 中の4ービニルフェニルタウリド(13.85g. 100ミリモル)とマグネシウム(5.0g、 125ミリモル) から異似) に、1時間だわたって漢下した。恐知中、温度を10℃に維持した。 反応債合物を宝温で18時間にわたって選押した。45-49セ/0.2×b で高智する所型の生成物を45%の収量で得た。

- 4 d) 4 (N (+ リメテルシリル) フミノ] ステレン・4 ア ミノスチレン(11.8g、約3リモル) およびヘキサメテルジシラザ ン(32 5 . 309 もりモル) そ 125でで 3 間温流した。未反応のヘキ サメチルジレラザンを其空下で除去した。51~54で/0.18mmで落む する所図の生成物を85分の収益で得た。その組成を分光分析で確認 した。
- 4 0) 3 (N. N-EZ (+1) + FRY (R) 72/) 2+62. TBPのエチルマグネシウムプロミド溶液(0.5M. )50eL)中に、4-(Nー(トリメチルシリル)フミノ)ステレン(8.4%、ほミリモル) を関押しながら加えた。複合物を40℃で15時間提持した。生成した 得液にトリメチルシリルクロリF(18m、 120ミリモル)を加え、 そして直合物を衰退でも対面成論した。分質的寫留により、45-48 で/0.32meで生成物をS5×収費で単類した。生成物は分光分析で添 及の化合物であると確認された。
- 4 () 4-(3-(tar)-アチルジノテルシリルメギシエテル) & <u>チレン</u>: もっピニルフェニルニナノール (15g. 101なりモル) を わずかに過剰のtertーブチルグナチルシリルクロリド(18g. 120 よりせル)と DRP中のイミグゾールの存在下で30ゃにて 5 時間反応 させた、次に水を加えて、滋合物をクロロホルムで慎出した。クロ ロホルム相を BESD。上で乾燥し、保媒を露発により除去した。 低臭 点物の介質素製により、55セ/0.25min,で簡度する65米の収量制度

### を草雕し、分光分析で所望の化合物であると問因した。 天海風山

### 方法しによるマクロモノマーの会成

**区以モノマー単位(「反议単位")、終止の化学タイプ("終止")、分** 子量(千に切り上げ)および多分数性(\*多分数性\*)の詳細を表した kiš.

### <u> フクロモノマー(比較量)</u>

約18,000の敗坪均分子量を有するアクリル艦ー末備ポリスチレン 求りマー性モノマーを填塑した、Sリットルゆ、4つ甘フラスコ (護度計、稀被的保持等、限型、ディーンースタークトラップ (Duna-Stark trap) . および海塩界を取り付けている) に1200gの 試取数トルエンを付与し、 もこでゆるヤかなアルゴンガスの下で選 性した。少量部(160g) のトルエンをトラップを通じて独去し、系 から水を除去し、、残るトルエンは約1050まであった。

スチレンモノマーを初めにフルゴン下で 200メッシュのシリカゲ ルに進して精盛し、次にこのステレンモノマー 104 g 乍反広フラス コにシリングで落雲を進して導入し、トルエン中に10重量好のスチ レンモノマー没很を作った。この格波を50七二種持した。ヘキサン 中の 1.4M ュープチルリチウム溶液がモノマー溶液に 5 から10情、 弱い世色となる安で演下して加え、これは厄応が不識物を育じて先 アしたことを示す。6.15≋Lの確視を急後に加え、発熱反応を引き起 こした。プラスコの内容物を60七に栽特した。

モノマーの補受制合をガスクロマトグラフィーで退跡した。反応 **は本質的に1段配以内で充了した。反応をさらに1時間行い、モノ** マーのボリマーへの水金以転換を背異にした。内容制を35七に冷却 した。在チレンオキシドサスを反応混合物上に重人し、ポリステリ ルリテウムが有するオレンシ色が完全に構えるまで、容徴を15分間

モル) の5-つまたりイルクロリドでお冷した。マクロモノマーポ リマー役似な容量が減少し、上記のごと(ボリマーを比較させ、眩 选した.

ゲル透道クロマトグラフィーにより、為平均分子量が 9,964、室 豊平均分子量が10.58lであり、ならびに多分散性は1.05、構造は:

#### であることが料刃した。

このマクロモノマー(S e) およびG.03 g ロジクミルベルオキン F 200=1のトルエンに熔祭し、そして 100gの 100から 300人の多 孔性を有するクロマトグラフィー級シリカ(アルドリッチ化学社介 ら人ぶ) そこの街板に加えた。協議を約し時間混転し、盆遇し、処 避したビーズは 150でに 3 時間加熱され、ビーズ上に分光分析で改 収されるようにマクロモノアーの宣告を行った。処理したビーズは、 タンパク質はよび高速点有偏化合物用のクロマトグラフィーカラエ として有用であることが分かった。

### マクロモノマー31、タイプ目特止

約5.000 の数平均分子量を有する10-ウンデセノニートー末端は リスチレンポリマー性モノマーをマクロモノマーしの調査に関する 上記手機に従って頂架した。ステレンモノマー(30g, 298६リモ 丸) モ 275gのトルエンに加え、7重量%の移放を生成した。ヘキ サン中の 1.4MのAーブテルリテクムモモノマー狩杖に加え、マク ロモノマー1について記載したように反応を逸めた、反応を 3.6g の 3 伯モル過剰の10ーウンデセノイルクロリドで存卸した。生成し たマクロモノマーの分析値は以下のごとしてある:〒6 - 4750、第一 5564、および\*\*\*1.2 ・

### **狩表平6-505035 (10)**

泉波に見捨した。反応を折しく悪智した Solのアクリロイルクロリ ドで急遽した。反応議会会を重要できらに3枚間以持した。

のイソプロパノールへ何下して反えられた。沈賢したポリマーモ犬 きな統結番斗で団収して、温境条件で一束結構し、さらにASセモ24 時間、神法空気中で乾燥し、単純的に真霊で完全能増した。

ゲル遺虫グロマトグラフィーにより、数平均分子質(He)が 12.500、重量平均分子量(預)が13.750であり、ほらぜに多分数性 (po) 吐 1.1、桿造に s

#### でおることが興勢した。

### フクロモノマーを、サイブB共止

以10,000の放平均分子量を有する 5 - ヘキモノエートー 末頃ポリ スチレンポリマー性モノマーを剪敲し、これは優してマクロモノマ - 1 の頃似に関する上記手順に乾った。しかしこのモノマーの調度 においては、15g(144ミリモル) のスチレンぞ 150gのトルエンを **さ**むフラスコに加え、10度量メの溶液や生成した。溶液を約80でに 加熱し、ヘキサン中の l.4Mのロープチルリチクムを語い食色にな るまで滴下して、 文にさらに 1.7eLの ューブチルリチワムヘキサン 治核を急襲に加えた。 反応減合物は反応を通じて80でに繋折された。 約3時間後、投獄を35℃に冷却し、エテレンナキシドガスを反応温 合物上に導入し、ボリステリルカテウムのオレンジ色が完全に慎え るまで、海波を15分階多種に誘痒した。反応も0.588ml(4.494ミリ

### マクロモノマー35、タイプ目的た

約10,000の数平均分子董を有する10~ウンギセノエート-末端ボ リステレンボリマー性モノマーを調整した。リチウム研始剤、スチ レンモノマー、および末曜キャッピング鉄頂の書を、880マクロ **ボノヤーの分子美の約 2 信のポリヤー性マクロモノヤーを製造する** ために、ナなわち10,000となるように退択した以外、手順はマクロ モノマー1を掲載するために使用したものと同じであった。待られ たマクロモノマーモゲル透過クロマトグラフィーで分页し、以下の 但石与えた:隔~10.054、No-La.272、および多分粒性は1.32。 マクロモノマー3c、タイプ日辞止

約13.900の数平均分子量を有する10~ウンテセノェート-末端ボ リスチレンボリマー性モノマーを周駆した。リチウム開始刻、スチ レンモノマー、および末端キャッピング試現の食を、約19,006の分 子貴のポリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手順は マクロモノマー32を調製するために住用したものと同じであった。 得られたマクロモノマーモゲル透過クロマトグラフィーで分析し、 以下の何を与えた t 隔 = 13,059、隔 = (4,564、および多分数性は

### マクロモノマー34、タイプ日共士

約18,000の数平均分子量を有する10~ウンデセノエート-末頃ポ リスチレンボリマー性モノマーを実起した。リチウム開始剤、スチ レンモノマー、および未鳴キャッピング試滅の景を、約18,000の分 子音のポリマー性モノマーを製造するために選択した以外、手蔵は · マグロモノマー3mを薄架するために使用したものと同じであった。 ねられたマクロモノマーモゲル透過クロマトグラフィーで分析し、 以下の値を与えた:HA - 16,050、石 - 20,254、および多分数性は

### **狩表平6-505035 (11)**

### <u> マクロモノマーは、クイア日株比</u>

約10.000の数平均分子量を有する10ーウンチセノエートー末端ボ リイソブレンマクロモノマーを撰載した。リチウエ開始系、イソブ レンモノマー、および栄味ギャッピングは質の含む、約10,000の分 子童のマクロモノマーを星波するために退択した以外、手順はマク ロモノマー1を調査するために世用したものと同じでおった。待ら れたマクロモノマーをゲル遠道クロマトグラフィーで分折し、以下 の祖そ岑えた:暦~9、750 、81-12.090、および多分散性は1.24。 このマクロモノマー (2g) および 0.3gのジクミルベルオキシド 放送者 200mlのトルエンに浮祭し、そして 100人のZircoalsビーズ に被覆し、(50℃で3時間加熱することにより延化させた。これら のピーズは、タンパク質分離用クロマトグラフィー支持体として健 ERALE.

#### 700414-5

約10.000の数平均分子是を有する10~ケンテセノエートー収幅ポ リミルセンマクロモノアーを改基した。リチウム関始紙、ミルセン モノマー、および末端キャッピング試算の量を、約10,060の分子量 のマクロモノマーを製造するために選択した以外、手順はマクロモ ノマー3を質視するために使用したものと同じてあった。伴られた マクロモノマーキゲル透過クロマトグラフォーで分折し、以下の値 を与えた:Ha = 9.868 、Hu = 13.300、由よび多分散性は1.85。 **采用列**之

### 万生1、柱上タイプロによるマクロモノマーの合成

#### 70777-11

約2,000 の数平均分子量を有する 5ーヘキセニルグメチルシリル - 宋雄ポリスチレンポリマー性モノマーを頻整した。オーブンで乾 風した 5 plの。 2 つ甘フラスコ (磁気運体棒、石絵碁お上び展型を

### した。結果を表しに示す。

### マクロモノマーカ (ラングムコポリマー)

8.000の数平均分子量を有する?-オタテニルジメチルシリルー 東韓米り(50ースチレンーコー50ーイソプレン) マクロモノマーモ、 防霊の分子が得られるようにりチウム開始剤および含モルのスチレ ンおよびイソプレンモノマー(当モル量)を選択すること以外、マ クロモノマー 6 ュと買じように調取した。ラングムコボリマーを答 するマクロモノマーモゲル透道クロマトグラフィーで分析した。 箱 果を養しに示す。

### マクロモノマータ (ブロックコポリマー)

8,000の数平均分子量を有する1-オクテニルジメチルシリルー 宋徳末月(50ーステレソーb-50ーイソブレソ)マクロモノマーを 賃製した。ステレン、5g(48ミリモル)を需水魚杵下で、反応フ ラスス中の 190g トルエンに加えて、溶圧中に5度量%のモノマー **搾液を作った。ヘキッン中の L.4M ローブチルリチウム線板を約** Sから10情モノマー後帳に加え、不純物を除去し、次に0.58mlの a ープチルリチウム智波を全講に加え、発熱反応を引き起こした。 SC 応老反応中50世間推荐した。スチレンモノヤーを得受した時、環境 温度に冷却した。第二モノマーのイソプレン(5g)を追続低加し た。反応を3一倍モル過剰の7-オクテニルグメチルクロロシラン (0.5 s) で急冷した。反応はさらに18時間液体して、定受灼な秩止 を確実にした。溶滅は容量が減少し、上記のようにメタノールに加 えられ、マクロモノマーが沈登し、これを回収し乾燥した。分子量 テータを送りに掛げる。

#### 710217-10

約12.000の数平均分子量を有する「一コクテニルジメチルシリル 一来通从り (L-ブチルスチシン)マクロモノマーを民私した。

取り付けている)に発無アルゴンモパーグし 200gのトルエン(容 液の5重量分)中の10gステレンを付与した。この資被を約60でに 知熟し、ヘキサン中の 1.4M nーブチルリチウム海波 2.8mlを引 い貴色となるまで何下して加え、次にさらにヘキサン中のローブチ ルリチウム 5.3mlを急激に加えた。反応復合物は反応を消じて約60 てに保持された。反応の進行をガスクロマトグラフィーで監視した。 反応は本質的に2時間行った。反応還合物を35七に冷却し、 2.3 € の 1 -倍モル通剰の 5 -ヘキ セニルジメチルクロロシランを加える 冷した。陰板は容量が減少し、マクロモノマーを拡散させ、マクロ セノマー1に記載されたように黄燥した。ゲル透透タロマトグラフ ィーにより、数平均分子費(死)が 2,100、重量平均分子量(所) が 2.243、および多分数性が1.07であることが判別した。このモノ ・一で填載したタロマトグラフィーピーズもタンパク堂の分薄に省 用であった。

### 7207/7-652664

約4,000 、8,000 、および14,000の数平均分子量を有する5...へ キャニルグメテルシリルー皮罐はリステレンポリマー性モノマーモ、 リチゥム開始新およびスチレンモノマーの油皮を上記ポリマー性モ ノマーを整進するように選択する以外、手順はマクロモノマー 6 a を調製するために低落したものに従って要強した。結果を摂しに示 t.

#### マクロモノマーフェギニびフセ

8,000、および11.000の昆平均分子量を育する7ーオクテニルジ メチルシリルー末端ボリスプレンボリマー性モノマーを選撃した。 りチウム開始刺お上びステレンモノマーの値度を上記分子量を与え るように退択した以外、マクロモノマー 6 a を模型する浮順と何じ であった。重盗したモノマーをゲル透通クロマトグラフィーで分析

tartープテルステレン (10g, 62.5६リモル) 毛無水気件下で、尿 応フラスコ中の 100gトルエンに加えて、将戌中に10萬量光のモノ マー溶液を作った。ヘキサン中の 1.4M ・n ープチルリチウム溶液 をモノマー溶液に加え、不視物を除去し、次に0.58etのロープチル リチウム物液を急遽に加え、免熱反応を引き起こした。反応は反応 中60℃に推荐した。反応が完了した時、復合物を35℃に存御した。 3 -- 伯モル過剰の 7 - オクテニルジメチルクロロシラン(0.5 g) が 加えられた。反応はきらに18時間関粋して、終止反応を気丁した。 溶核は減少し、上層のようにメタノールに担えられ、マクロモノマ - が比較し、これを蓄収し乾燥した。以下の分析値を与えた:Bii -11.373および前=13.495、および多分数性は1.18。

#### マクロモノマー!

約10,606の展平均分子量を有する7-オクテユルジメチルびりん - 東編ポリビニルトルエンマクロモノマッモ、マクロモノマーioに 放射した李順に従って調整した。反応フラスコへの付加は、 175 g トルエン、10g(135マリモル) ピニルトルエンおよび1.14mlの 1.4 M ュープチルリチウムーヘキャン治液であり、0.98gの1ーナク チニルジメチルクロロシランを独居してリピンダポリマーを終止し、 マクロモノマーを形成した。 マクロモノマー分析は、以下の通り: Hi-9,521 、NU-12,540、および多分政法は1.32,

### アクロモノマー12, 11, 14方よび15

程数の7ーオクチニルジメチルシリルー次端マクロモノマーモ、 以下の一般的手順により傾似した。 100×Lの S ーゼフラスコに50×1 のトルエンコよびSBの官記性視眈ステレンを付加した、内容物を ー78七に破掉した。ローブチルリチカム(1.4 Mをl.2el)を低温で加 え、美!に示される分子量を育するマクロモノマーを生成した。葉 会会!-オクテニルジメチルクロロシランで終止した。 反抗混合物

#### **特表平6~505035 (12)**

をゆっくりと35℃に延めて、その温度を2時間以上競技した。この マクロモノマーを大道剣のメタノール冷却後に比較により何収した。 それらモトルエンに再境祭して、メクノール中で位置させ、平居性 条件下で乾燥した。 MAS分析では、すべての場合について、60モル パーセントのカップリングを示した。これらのマクロモノマーの分 子童は表しな無けられる。

#### 790+17-16

各扇(arw) の数平均分子量が約5,000 、おとびまりマー性モノマ 一の数平均分子量が約10.000も有する5ーヘキセニルメチルシリル ~鬼婦ニ~爽(teo-arped) ポリスチレンマクロモノマーを加張した。 オープンで乾燥した Selo、 t つ甘フラスコ(磁気復抄停、緊循群 および哺星を取り付けている) に裁獄アルゴンをパージしトルエン (200g) 中の角収スチレン (10g) を付与した。 L.4mlの 1.4Mの ュープチルリテクム接流を購入し反応を3時間銀行した。反応の進 行を反応後合物のCC分析で監視した。その後、共主は里である 5 ~ ヘキセニルメチルジクロロシラン(0.172g. 0.99?るりモル) を暴 入し、反应混合物を35年で一味復养した。生じたマクロモノマー路 板をメタノール中に改しく反体して比較させた。マクロモノマーは さらにマクロモノマー1の複製について与えられた李明に従い祭具 された。ゲル透過クロマトグラフィーにより、食平均分子素(Ne) が 9.584、皇童平均分子養(所) かに2.060であることが料明しま分 吐性は1.26であった。

#### <u> マクロモノマー17</u>

-各歳の数平均分子量が約5,000 、およびポリマー性モノマーの数 平均分子重か約10,000を有する1-オクチニルメチルシリルー末機 ニー験ポリスチレンマクロモノマーを、リチゥム開始解および終止 刑を邪盗の分子重を与えるように重視する以外はマクユモノマー16

について取得された手順により関係した。マクロモノマーは上記の 手順で特異した。ゲル迅速クロマトグラフィーにより、数平均分子 ★ (NG) が10,375、重量平均分子景 (NG) が13,455であることが軽 切し声分散性は1.29であった。

### マクロモノマー((および)9

5-ヘキセニルシリルー末路お上び7-オクチニルシリルー末端 三一論(three-erned) ポリスチレンマクロモノマーを、マクロモノ マー16について長時された手根により狐嬰した。この合収において は、各院の分子量は約5.000 、約15,000のポリマー全分子量が所望 された。これらの合成に使用した純止妖魔は、5~ヘキセンルトリ クロロシランおよび 1 ーオクテニルトリクロロシランであった。ブ チルリチウムの恒圧に関しては1/3モルの終止は裏を加えた。ゲ ル酒通クロマトグラフィーにより、二一篇および三一員マクロモノマー 仮合物が対引した (妻 )参照)。 ---- · ---<u>-</u>

### <u>方法目によるマクロモノマーの合成</u>

#### 7003/7-204

約12.000の数平均分子量を有する3-ブテニルー末間ボリステレ ンマクロモノマーを属型した。ステレン (15g. lddミリモル) モ 無水条件下で、反応フラスコ中の 200gのシクロヘキサンに加えて、 **治援中に 7.5重長光のモノマー将樹を作った。ヘギサン中の3-7** テニルリテカム課報(0.07モル)を5から10様、モノマー海液に加 え、不能動を位置し、次に19.7elの3~ブテニルリテカ上接視を0 - 5 でで急遽に加えた。反応制度を申っくりと90でまで上げて、反 応工程を選じてこの基底を維持した。リピングポリスチリルリチウ ムニオン形成は、 secープチルリチウムよりもこの独装の方が遅か った。反応の進行をガスクロマトグラフィーで変覆した。スチレン

モノマーの清景は約3時前以内に光丁した。反応はさらに18時回行 った、反応を過剰のメダノールで共止した。捜査容量が減少し、上 紀のようにメタノールに加えられ、マクロモノマーが状況し、これ をM収し乾燥した。分析的精巣は以下のほう:所-11.570、所-14.516、および多分敗性は1.25。 療法的分析で精型物が E<sub>e</sub>C<sub>-</sub> CHCHっCKっ-2-Aであることを確認した。

#### 710 E / 7 - 20 b

約22.000の数环均分子量を有する3-プチェル-求培ポリステレ ンマクロモノマーを上記マクロモノマー20 e に記載された手環に能 い言思した。スチレンモノマー(15g。 144ミリモル)を 200gの シクロヘキナンに加えて、 7.5重責%のモノマー得彼を作った。ヘ キャン(9.7ml) 中の0.07のモルミーブチニルリチウム将底を、モノ マー冷視に加え、マクロモノマー20mについて記載されたように進 行させた。反応を通到のガラノール表面により禁止し、マクロモノ

マーが世界し、上記のように神聖した。 MMSの末端基分析では7km 22.000であることを示した。

#### 

約11,000の数平均分子量を有する4 - ペンテジルリナケム - 未培 ポリステレンマクロモノマーを何製した。 予順はマクロモノマー 20 b の約半分の分子量のポリマー性モノマーを与えるようにリチウ ム開始剤およびスチレンモノマーも選択する以外はマクロモノマー 80 a を調製するに使用した手順と同じであった。生成したマクロモ ノマーを、ゲル透送クロマトグラフィーにより分析して以下の結果 モ与えた: Mi=11.345、Ni=14.76はおよび多分散性は1.30。

			<u>*                                    </u>		
	26172	<b>发 提 单 位</b>	*	分子量	多分位性
_	<u>A</u>	スチレン	アクリレート	13,000	1.10
1	,	ステレン	6ーヘキセノイル	11.000	1.06
	ę	スチレン	10-ウンデエノイル	6,000	1.20
l	3 2		10-ウンダセノイル	13,000	1.82
N	3 9	スチレン	10-ウンチセノイル	15.000	1.11
II	8 6	スチレン	10ーウンデセノイル	20,600	1.12
11	3 4	スチレン	10-ウンデモノイル	10,000	1.24
V	4	イソプレン	10-ウンデセノイル	10.000	1.95
L	5	えルセン	5-ヘルセニルジメ	2.000	1.07
	6 R	スチレン	チルシリル		
	6 6	スチレン	§ - つキセニルジメ チルシリル	5,000	1.24
	6 4	スチレン	5 - ヘキセニルジメ チルシリル	10.000	1-26
	5 d	スチレン	8 - ヘキセニルジタ チルシリル	18.000	1.32
	7 >	スチレン	フーオクテニルジメ チルシリル	10.060	1.16
	7 6	ステレン	7-オクチニルジメ チルレリル	15,000	1.42
	8	スチレンーコー イソアレン	~ オクチニルジメ チルシリル	F0.000	1.28
	9	スチレン・カー	1-オクテニルジメ チルシリル	10.000	1.3t
	10	tart. ブチルス チレン	T - オクテニルジメ チルシリル	13,000	1.18
	11	ピニルトルエン	・ 1 - オクテニルジメ チルシリル	13.004	1.32

### **筑菜平6-505035 (↑3)**

ル 10-ウンダセノエート(2.5g) マクロモノマー31を20gの筒 扱トルエンに2-首の 100ml大畝フラスコ中 (これにはアルゴン人 〇、お上びゴム型の関連が付いている)で掲展した。トルエン中の 1.Qelのジエチルアルミニカムクロリド(1.8M) をマクロモノマー に加えて、マクロモノマーとZR触媒の第2会属部分とから収る配位 体を形成した。この配位体を一貫界機およびフルゴン出入口が付い た蚊焼加圧反応性に移した。 反応補に 240gの戟棒トルエン、トル エン中の1.0el(L.8M)のジェチルアルミニウムクロリア、および O.LrのsitiCle(アルミニカ上簡性化理元チタニウムトリクロライ P、ウエストポート。CRのスタウファー化学社から前離されている (Stadilor Cheelcal Co.inc. : Hastport, CF) を付与した。研放兵 中のAI対T1のモル氏は、 5.5対 1 であった。反応値を 4.5 g のエチ レンガスで加圧した。共業合は発熱反応であり、反応の濃度を50で に上昇させた。2時間の反応の後、反応後合物をメダノールで不括 性化した。粉末化したコポリマーモトルエソで洗浄して未反応のマ クロモノマーを除去した。板路側が繋いことからポリオレフィンコ ポリマー中のマグロモノマーが竭み入れられたことを示した。この コポリマーモメタノールで 遺席角に挽奉した。コポリマーを抗酸化 割である Irgasox\*\*1010 (チバガイギーから市取されている)(3,25 食量X) で央定化させ、60~70℃の食塩ポープン中で乾燥し一定量 貴にした。約42gのコポリテーか具味された。ポリマーの倍液から 複数されたコーティングは大夫で耐尿路性であった。

### ● b) ユチレンと (ボリステリル) エチル (0-ケンデセノエー上) (マクロモノマーミュ) との出る金

放指系をパナジクムエキシトリクロリドおよびジェチルアルミニ ウムセスキクロリド(そのY対Mの比比 5.5対 t) に乗更する以外 は実施例83の手順を辿り返した。

#### 表 (核合)

2647-	***	* -	外开世	多分數性
12	反び 単位 (4 ビニルフェニル) ジメチルニュシリルブロ	アーナクチェルジメ	5.000	2.23
13	ポキシシラン (4 - (tert ブ ポルージメチル	1-オクテニルジュ チルンリル	6.000	2.57
14	シリルオキシ) エチルスチレン 4~(H, Nーピス ~ (トリメチル	マーナクナニルジメ ナルロ	9,000	a.19
15	シリル)アミノノ ステレン ュー(トリメサ	1-#0 += NU3 +	12,000	1,32
15	ルージリル) ポ リスチレン スチレンシリル	ラーヘキセニルメチ ル />	10,000	1.26
17	スチレンシリル	7-オクテニルノチ	. 13,000	1.29
18	ステレン	5-ヘキセニルシリ	15,060	1.56
19	スチレン	T-オクテニルシリ	18.000	1.48
20 4	スチレン	3-ブチニル	15,000	1.25
21	スチレン	4 - ペンチニル カルロコ	15,000	1.30
		<b>字世列</b> 3		

<u> 土チレンおよびてルフェーオレフィンと方法し、</u> クイブリのマクロモノマーとのグラフト鉄道会

B & ) エ<u>テレンと(ボリスチリル)エチル 10-カンシャノスート</u> (マクロモノマー3 3) の共業会

この実施例ではおりエチレン骨格およびポリスチレン側偏を有す るグラフトコポリマーの課責後を設勢する。(ばりスチリル)スチ

### 8 c) ニチレンと(まりイソプレニル) スチル 10-ウンデセノエ <u>ート(オクロモノマー) 2) との共革会</u>

コポリマーを異似するためにイソプレンマクロモノマー(マクロ モノマー3a)を使用する以外は、実施限8aの子順を繰り返した。 機動物中のエチレン対マクロモノマーの食量比は95対 5 であった。 8 d) プロピレンと (ポリスチリル) ユチル 10-ウンテセノエー

1:17クロモノマー3:1 との共軍会 コポリマーを模型するために95gのプロピレンおよび 5gのマク ロモノマーを使用する以外は、実践例88の手順を繰り返した。

8 0) ユーヘキセンと (ポリスナリル) エチル 10-ウンフセノエ

- 1 (マクロモノマー11) との共成会 5gの(ポリスチリル) エチル 10-ウンデセノエート(マクロ モノマー3m)を20mのトルエンに8-賞フラスコ(アルゴン出人 口およびゴム基所温がついている) 中で深層した。[Gal(1.8M) の ジエナルアルミニカムタロリドをマクロモノマーに加えて、マクロ モノマー-SR放誘配位体を形成した。数域ケットル(kettle:漢字 表、アルゴン貫入口が装備されている) 中に95 g の 1 ーヘキモンモ ノマーおよび 480cの乾燥トルエンを付与した。マクロモノマー波 版をアルゴンドでケットルにカニューレ注入した。 夏合は 1.0slの 1.8M ジニチルアルミニウムクロリドおよび0.115 の AAT[CI,から 皮る2N性球により開始した。 触媒中のAl対Tiのモル比は、 5 ; i で あった、集合はわずがな発熱を伴って世行した。 3 時間後、メタノ ールを加えて、触媒を不衝性化した。メタノールモデカントしてコ **ポリマーから除去し、殴らかで、枯若煙のある無色のコポリヤーを** さらに通料のメダノールで洗浄し、残存する触媒を除去した。コポ リマーを0.25%の「resnes 1010で安定化し、80~70でで真空乾燥し て一意覚責にした。コボリッーの収量は55g(88%転換)であった。 粘著性のコポリマーは、奈里スチャンニング偶然法(differential aconplog color(metric:BSC)によりポリ (1 ーヘキセン) からの -42でのte、ポリスチレンからのBSでを有した。 園 2 はコポリマー 中のポリスチリルグラフト化した恋のため、福豪霖化ドメイン20を 表す。

### 8() 1-オクランと (ポリステリル) エチル 10-カンデャノエ <u>ート(マクロモノナー3g)との共真会</u>

エチレン対マクロモノマーの重量比が80対20である以外は実施例 B a を扱う近した。AlとTiとの間の比な「対しであった。コポリマ ーの収責は57%であった。

#### 多胜烈人

### エチレンおよびアルフェーオレフィンと方生!、タイプC <u>鉄止マクロモノマーとのダラフ上共富分</u>

### g a) <u>エチレンと5-〜年もニルジメチルシリルポリスチレン(</u>オ クロモノマーちょ)の共富会

5 - ヘキセニルジミチルシリルボリスチレン(2.6ま) 右10まの包 低トルエンに、乾燥加圧反応接(微悸奏および熱度対を整幕)中で **対祭した。成応程に 240gの乾塩トルエン、0.12gの AATICI,およ** び 1.0mlの 1.8Mのジメナルブルミニウムクロリドを材与した。ZM 灶端中のN対Tiのモル比は、 2.3: 1であった。反応信を約47.5 g のエチレンガスで加圧した。重合はわずかに発熱性であった。反応 は25℃で18時間整得された。触媒は少量のメクノールを加えて、不 活性化された。コポリマーをトルエンで流冷し、未反応のマクロモ ノマーを放虫した。技俗しうる物質にはマクロモノマーが含まれて いなかったことはすべてのマクロモノマーがコポリマー中に組み込 まれたことを示す。コポリマーからトルエンモダカントし、粉末鉄 庭で無色のコポリマーをさらにメタノールで洗浄して煮存する放送

### 特表平6-505035 (14)

を除去した。コポリマーを0.25%の1rannox 1010で安定化し、真空 乾燥して一定重量にした。コポリマーの収置は42g(84,6%転換)。 9 b) <u>| ーオクテンと1-オクテニルジミチルシリルポリスチレン</u>

(マクロモノマー Ta) たの共享会 コポリマーを頂戴するために、95gの 1 ーポクテン及び 5 gのマクロセノマー Ta を使用した以外は、実施関 9 pの手腕を辿り返した。Ai対11のモル比は、 2.5:(であった、コポリマーを93%の収置で得た。図 1 はコポリマー中のポリステリルグラフト化した基のため、相乗単化ドメイン10を受す。

ため、田田神に「ファンスマーフラニルジメテルジリルボリ <u>【(4 エ</u> 9 c) <u>1 ーオクランと 1 -オクラニルジメテルジリルボリ 【(7 クロモ</u> ビニルフェニル) ジメチル 3 - ブロボキシシラン(マクロモ

/マー12) の共変会 コポリマーを問題するために、9 8 の 1 ーオクテン及び 1 8 のマ クロモノマー12を使用した以外は、実施例 3.6 の平域を繰り返した。 AI対11のモル比は、4:1 であった。コポリマーを5 9 の収量で移

g d) <u>| ーデセンと1-ボクテニルジメデルッサルポリスチレン</u> (マクロモノマー1g) の共**変**会

コポリマーを関系するために、95gの1-デセン及び5gのマクロモノマー7gを使用した以外は、実施網9gの手順を繰り返した。 AI対TIのモル比は、 2.5; 1であった。コポリマーを55%の収置で 毎た。

9 o) テトラデャンと?…オクラニルジメテルシリルポリステレン (マクロモノマニ?a)との共国会

コポリマーを講像するために、22.5点の1ーテトラデセン及び2.5 gのマクロモノマー(2.6使用した以外は、支達例 B a の予照を達 り返した。41対71のモル比は、 2.5 : 1 であった。コポリマーを45 外の収量で得た。  $850分析は二つの製理な<math>T_0$ 観光示した。第一はポリ (1-f+f)デセン)のための (-33で)。そして第二はマクロをノマーのための (+96で)。

9 「) <u>1 ー オクタデセンと 7 ー オクテニルジメチルシリルボリスチ</u> レン (マクロモノマー 7 き) との共**な**会

コポリマーを調整するために、22.5をの1ーオクタデセン及び2.5 8のマクロモノマー(マクロモノマー1 a)を使用した以外は、実 強例?の手順を振り返した。AI対TIのモル比は、 2.5 ; 1 であった。 コポリマーを48%の収量で得た。

#### 突发到 5

方法リのマクロモノマーシアルファニオレフィンとの グラフト共享会

1-オクテンと30ブラニルポリステレン(マクロモノマー302) たの共星会

以下の反応者を次の順序で反応権に付与した!

100gの配類トルエン、95gのlーメクテン、5gの3ープチールボリスチレン(マクロモノマー20g)及び 0.1gの AATICIs強係、共産合は1.19aLの 1.8M ジエチルアルミニウムクロリドモゆっくりと協加することにより原始した。反応を25でに18時間維持した。独民は少量のメタノールによって不否性化された。ポリマーを66%の収量で得た。失成したポリマーを過剰のメタノール中の比較により再難し、それは25でのヘキサン均能中で 5.7al/gの内部指伏を有した。因るはコポリマー中のポリステリルグラフト化した基のため、相楽無化ドノイン30を長す。

本発明の基本の体施、皮更は水発明の精神から激製する学なく良 本発明の基本の体施、皮更は水発明の精神から激製する学なく良 業界で明白なものとなるであろう。ならびに本明細書で説明した製 明的な施士は不甘に限定されるべきではないことが理解されるであ

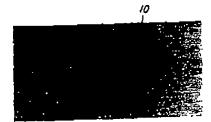


Fig.1

ろう.

特表平6-505035 (15)

補圧者の無訳文指出者 (保許法第18(長の7第1項)。

平成5年5月 17日



FIG. 2



FIG.3

#### 特許伊基官 辟 生

特許出西の表示

PCT/US91/07850

数明の名称

リピングポリマー由来の高分子最モノマー

3 特許出際人

住 別 アメリカ合衆區・ミネソタ ボール。ポート・オフィス スリーエム センター

名 井 ミネソナ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー

4 代 準 人

在 所 東京都港区応ノ門一丁目 8 ※10号静光応ノ門ビル 〒105 年政(3594)8721 \_\_\_\_\_

長 名 弁理士 (7709) 字 弁 正 一 (外(名)

5 諸正孝の差出年月日

] 8 8 年 5 月 8 日 (受應日)

郡付害無の日皇 (1) 福正者の重択文



1 通 (安里是)

#### 神書(内容に変更なし)

ま 求 の 和 団

(1992年5月8日 (92.05.06) に印象字符局により登選; もとの諸球の範囲 1 -10 は補正された誘求の範囲 1 -10(5賞)に 産業代わる)

- 4) 8"-Z-L-G.1:A-CB-CE--C1-CF:
- b) (#\*-%-L\*).P(1-+151-C.X; 4GE; GB; CB=CB; C
- a) Bac-GRGBacdacax.--ZR

《式中、Rº は2から20個の世景原子を有する無利または不住 和の直接異化水果森、3から20種の炭素原子を有する分数異化 水素器、または5から26個の皮素原子を有する環状炭化水素器

2は食合されたエテニルアレーンおよび共役ジェン区便単位 の少なくとも一方をなまする二簣のポリマー性盃であり、

二俣の連結券であり、

し、は配位結合または二貨の連結器、

р' R' 0 ј ј ј И -си-си-о- сар~

冬日! およびR! は独立して水気なたは1から4扇の炭素原 子を有するアルギルな、フュニル器またはR!とR!の両方が、 されらに給合している東东原子と一緒に 5 から 6 間の東東原子 合有雑を形施しており、

冬Rは、6から10回の炭鏡原子を育するアル中ル基、および -5から10雪の炭素菓子を有する種状度化水洗差から選択された 一個の実化水米基であり、

pはし、2米には3の値名有する整数であり、

nは 0 から16の騒気である) ゆいづれかを有するマクロモノマー。

2、てがホモポリマー性基、主丸はてが一路式;

**米有する二番のランダよまたはブロックコポリマー性基。** 

式中、各R\* , R\* およびR\* は、独立して水器、フェニル、 l から12座の説素原子を有するアルキルまたはアルケニル値で あり ( (ロ\* + I\* + R\*)は合計で16個の規模原子より大会く なることはない)、または各尺\*、R\* およびR\* の任意のふ たつはそれらに初合している炎素原子と一種にひとつまたにふ たつの5から6個の皮素原子理を形成し、

R。 は任実の1から14個の民業原子を有する路線アルギル盗、 トリアルキルシリル、2.8-ジアルキルアルコキシシリル、 N.N-ピス(トリメテルシリル)フモノおよびトリメテルシ リルゴキシエチル法で置領された6から18個の農業原子を有す るアリール盃、:および1.1-Vメテルエトキシカルポニル であり:そして

ス、メおよびょは、ェ、メおよびょの合計が10から 360の覧 部にあるとずれば、ぞれぞれりから 300の間の値を有する外で

### 

B 4 . 族求項1に記収の高分子モノマー。

1、上記エナニルアレッンモノマーがステレンでもる幼求項しま たは2に記載のマクロモノマー。

を有する単位および式:

のひとつを有する単位

式中、 L.  $L^+$ 、 Z.  $R^+$ 、 R、  $\alpha$  および p はすでに定義し たものであり、ならびに只\* は木希、1 から16個の奥景原子名 有するアルキル笠である。

をむむコオリマー・

を有する酸ハライド終止剤と反応させて式 B+,2-L-C.Wa--CH.CH:-CH-CM:

を有するマクロモノマーを担係し

(式申、R\*, Z. L. a, R' およびR\* 仕上記に定義した ものである)。

方边』.

式 計ぶ は 左有するポリマー性金属塩を含む低加利を、任意 드式



を有するアルキシンメキシドと場合して、 式

X.E cr. .. Sl-G.Es.GR.GR.acf.

を有ずるアルケニルハロシラン装止剤と反応させて式 (B\*-2-L4), B (4-4) S1-G-H + CH + CH + CH - CH +

を有するマクロモノマーを提供し

(武中、R゜、2.し゜、R、nお上びpは上紀に定義したも のでみり、モレモメはハロ原子である)。

方法国

アルケニルリチウム隔拾剤を含む協加剤を共役ジェンおよびエ テニルフレーンのうちの少なくとも一方と反応させて、フルコー ルでの反応により終止するリピングポリマーを形成して、式

I.C.CECH.CH.C.F .. -ZE

を有するマクロモノマーを提供し、

乙はすでに上記に定義したものであり: そして

b)上記マクロモノマーをエチレン不肯和モノマーでZleeler.Yalta

触路の存世下で重合してコポリマーを提供する。

の少なくともひとつを育し、

ーセントの旅を有する数であり、そして し、 L' , Z, П° , P, R' , n およびヮはすでに定歴し たものである。

式中、 > およびりは50.000から10.000.000の数平均分子彙を グラフトコポリマーに提供し、且つ(ま + b)の 0.1から25パ

謂求項4に記憶のコポリマー。

6. 1ーオクテンおよびリーオクテニルジメチルシリルポリステ レンに由来する単位を合有する旅戏項しまたは5に記載のコメリマ

7.槙途用プラスチック、際話性化構造用装着剤与よび低格着性 コーティングである請求項(ないし5に信息のコポリマー。

↑. 支持体上に請求項(ないし3に記載のマクロモノマー層を背 する支持体を含むタロマトグラフィー脳長。

8.上町支持体がピーズ、パブルまたは編集伏胤であるポリマー、 セラミック、またはガラスである夜水坝8に記録の気品。

[O. a) 以下の方法1、 g および mにより請求項 l ~ 3に記載の 禹分子モノマー(マクロモノマー)を開路して

友法上

を有するアルキレンオキシアと出合して、式

R.C.CHC.B..CH.CH.CX

工程から成るコポリマーの基金方法。

#### **结策平6-505035 (17)**

#### 浄音(内容に変更なし)

#### 推定者の国权文集出等 (修許接折184条の8)

平成5年5月17日

#### 3 2 特許疗是官 辟 生

- 1 特許出軍の表示
  - PCT/US81/07850
- 無明の名称
  - リピンダボリマー由来の高分子者モノマー
- 3 特許出單人

帯 ミネソタ マイニング アンド マニュファクティリング カンパニー

4 代 班 人

住 府 草京都港区のノ門一丁目 8 書 10号野光成ノ門ビル 〒105 電数 (3504)0721 (二三年)

**広 名 弁理士 (T709) 字 井 正 一** (外 (名)

- 5 独定者の提出年月日
  - 1082年7月10日
- 挙付書席の留録 増正者の毒奴文



(法室事件)

AはOから18の益数である) のいづれかを有するマクロモノマー。

2.でが水モポリマー性苗、生たはでが一般式、

安有する二篇のランダムまたはプロックコポリマー性毒、

式中、各R\* 、R\* およびR\* は、独立して水果、フェニル、 | から12個の比索原子を有するアルキルまたはアルケニル素で あり [(Rº + Rº + Rº)は合計でl8頃の皮茶原子より大台く なることはない)、そたは各R゚,R゚ およびR゚ の狂寒のふ たつはそれらに結合している良業原子と一緒にひらつまたはふ たつの5から6個の製素原子質を形成し、

R・ は任津の l から14関の泉森原子を有する係級ブルキル基、 トリアルキルシリル、2,2-ジアルキルアルコキシシリル、 N.N-ピス(トリメチルシリル)アミノおよびトリメチルシ リルオ中シスチル器で置換された『から18風の皮架原子を有す るアリール益、;起よびし、しージメチルエトキシカルボニル でありょそして

エ・エおよびエは、エ、メおよびェの合計が10から 200の裏 燃にあるとすれば、それぞれりから 300の間の何を打する取で 36.

胡求項1に記載の百分子モノマー。

a.上記エテニルアレーンモノマーがステレンである4i求項」ま たは2に記載のマクロモノマニ・

- 1. 🕏 \* ) R\*-E-L-C-fis-CH;CH--C1-GE--
- b) (X\*-2-L\*) =2 (=-, S1-C\_EE\_=CB\_CEE\_CEE.
- e) Bac-cechachachacana.-Es

(式中、R・比をから20種の説素原子を有する誰和または不能 和の直縁炎化水素基、3 から20種の炭素原子を育する分数単化 水本番。または5から20個の炎素原子を有する症状炎化水条器

2は重合されたエテニルアレーンおよび共役クエン反復単位 の少なくとも一方を含有する二角のボリマー性差であり、

二偏の退捨器であり、

£! は配位結合素症は二倍の連結基

1 0 0 1 1 0 -cn-cu-u- rab.

今R! および a! は独立して水条または l からも何の資素原 予心者するアルキル等、フェニル書せたはR! とR! の買方が、 それらに組合している世界原子と一緒に5から6情の異衆原子 合有景を影改しており、

冬Rは、6から10側の製業菓子を有するアルキル医、および 5から10質の炭素調子を有する重状炭化水学器から選択された 一倍の炭化水業盃であり、

pは1。2または3の値を有する重氮であり、

を有する単位および式り

のひとつを有する単位

式中、L, L', Z, R°, R. nおよびりはすでに足器し たものであり、ならびにR\* は水素、しから16個の炭清源子を 有するアルキル基である。

を含むコポリマー。

5、上記コポリマーが式

の少なくともひとつを有し、

式中、コおよび 5 吐50.008から10,000,000の放平均分子量を グラフトコポリマーに提供し、且つ(ェ+ b)の 0.1から25パ

**独表平6-505035 (18)** 

(太中、A'、 Z. L. n、 R! およびR! は上記に兄弟した **5のである)**、

方法工

式 1°-2 Ll 老有するガリマー性企蹊型を含む彩刷剤を、任意

を有するアルキレンオキシドと混合して、衣

E,B mary SirCaReaCEsCR; CRy

そ有するアルケニルハロシランは止剤と反応させて式 (8\*-2-L\*) +2 ca-+) SI-CahauCH+CE+CB+CBA

を有するマクロモノマーを使供し

(式中、R^、で、L^、R、nbょびgは上切に定義したも のであり、そしてXは八ロ威子である)、

<u>ቻዄ</u>፱ -アルケニルリチウム開始剤を含む型加剤を共役ジェンおよびよ テニルアレーンのうちの少なくとも一方と気むさせて、アルコー ルセの反応により終止するリビングポリャーを形成して、式

U.G.CHCX.CB.C.Mes-ZE

を書するマクロモノマーを提供し、

とはすでに上記に広義したものであり:そして a)上記マクロモノツーをエチレン不認和モノマーでStarlet-Metta 触媒の存在下で集合してコポリマーを提供する。 工程から成るコポリマーの無導方法。

ニセントの彼を有する致であり、そして し、し′ 、 Z 、 R\* 、 R 、 R\* 、 n およびりはすでに定義し

たものである、

胡求項もに記載のコポリマー。

6. (ーオクテンおよび!-オクテニルジノチルジリルポリスチ レンに由来する原位を合有する資産項しまたは5に記載のロボリマ

1、病血用プラスチック、然彦姓化精逸用長春茄および低格着性 コーティングである根本項(ないしらに記載のコポリマー。

8. 支持化上に提求項しないしるに記載のマクロモノマー層を育 する支持体を含むクロマトグラフィー型品。

9. 上記支持体がピーズ、パブルまたは繊維状態であるポリマー、 セラミック、またはガラスである胡求項目に記載の製品。

19、4)以下の方法(、『および』により質求項(~~)に記載の 高分子モノマー(マクロモノヤー)を引撃し!

龙些上

式 R\*-1 Li を寄するよりマー性女属理を含む影加剤を、経度

を有するアルキレンオキシドと復合して、式

Hag-CHC.Ha.CHACHFCE を有する関ハライド特止剤と反応させて式 | F-Z-L-G.H.m-CR.CH.a-GS-CE. を有するマクロモノマーを提供し

手 趺 補 正 者 (方式)

平成6年5月8日

江 双 存货厅岳官 耳 生

1. 事件の表示

PCT/US91/07850

2 発明の名称

リピングポリマー出来の高分子モノマー

3、 補圧をする者

事件との関係

特許出版人

名称 ミネソク マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー

4. 代理人

性所 平105 東京都希区虎ノ門一丁目 8 巻10号 

氏名 弁理士 (7709) 早 井 正 一 

5. 福正会会の日付 在発練正

帮用力 5.6 -e 医局出层的

6. 特正の対象

明福書、請求の重盟及び要約者の超訳文

7、 補正の内容

明知者、请求の庭园及び契約者の翻訳文の 浄書(内容に愛更なし)

・艮 西界響類の目録

明得書、請求の範囲及び事物書の

412 20 M W

-18-

季 號 锗 疋 者(方式)

平成5年6月8日

特許是古 寒 生 姓 賢

1. 事件の表示

PCT/US91/07850 .

2. 発明の名称

リビングポリマー由来の高分子モノマー

a 補正をする者

事件との関係 特许出版人

名称 モネソタ マイニソグ アンド マニュファクチャリング カンパニー

L 代理人

住所 〒105 東京都港区流ノ門一丁日8番10号 **静光成ノ門ビル 電話 3504-0781 三漢**国

氏名 弁理士 (7709) 字 井 正 一 <sup>1 年 1</sup> (外4名)

5. 補正命令の日付 日発補正



事 統 特 正 雪(方式)

平成6年6月 8日

特許庁長官 麻 生 錠 取

1. 事件の表示

PCT/US91/01850

2. 発明の名称

リピングポリマー由来の高分子モノマー

3. 確正をする者

事件との関係

人龍出背铃

名称 ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー

4. 代 玛 人

住所 〒105 東京都陸区虎ノ門一丁目8番10号 〒105 東京都接区成ノー 等光応ノ門ビル 電話 3504-0721 〒学四 一十 (7709) 字 井 正 - 三二

氏名 弁理士 (7709) 字 井 正 一

(丹 4 名)

5. 補証命令の日付 自発補正



- 5.6. -B

· 粉表平6-505035 (19)

6. 補正の対象

特許法第 184条の下第 1 項の設定による補

正書の母収文

7. 採正の内容

補正書の面訳文の诗書 (内容に変更なし)

8. 运附套额の目錄

捕芷書の買収文

1 221

6、 補正の対象

仲許生第 184条の 8 の気定による補正書の

益迟文

7. 補正の内容

横正書の都訳文の浄書(内容に変更なし)

8. 透附審額の目録

補正者の翻訳文

1 📆

### **狩表平6-505035 (20)**

	MANAGEMENT OF STATES AND STATES A	S 91/87930
	PROPERTY OF PARTY PARTY OF THE	
-	C 00 F 272/00, 217/00, 257/00	
MCS 1	C 06 F 173/90, 20/10, 23/740	
	C1 (14 95 - 0)	
	<del></del>	
	1	
123	C 56 F	
_	- the treet per rank partners on plants. In plant handle	
	a fact that yet and bearing on passes. It was a	
8	CAN DO IN COMPANY TO BE RESIDENT	المستونين بوسيده
	The state of the s	2.4
	Hairrow Istaitory Chante, vol. 51, 1961, David Grabe at al: These die Herstellung von Hairrossintillen	_•.
•	at al: Plan die Her teel tong van frant auf teel	
	see cage 123 - page 205	
	the broaders, bride 123-1341 rupje 1	
	and table 3	
	<b>-</b>	ŀ
		2.4
	US. A. 2786116 (DE INTERNATIONAL DE.)	217
4	15 January 1974,	h
	le dentity 1974, pan column d. fined Blook; calumn d. 15pa	1
	of a Column 7, line 26; column 11, 1800	
	l D (4)	
		1
		l
	US. A. 3832422 (RAUSH RELEGATED ET AL.)	1-6
A.	27 Acquist 1974.	1
	349 tips she'le memorit	
i	Man dite aut to	1
٠.	<b>-</b>	l .
	L .	
-1	THE THE PERSON OF THE PERSON O	
	And the state of t	
400		21t2co.
i		
, ~		
_	Promoted in the last of the la	
١ -	Charles and the state of the st	·
	Committee Commit	
1	And the party of the second of	MAR 1997
		Liver rase
	February 1892	.ft. L. s.
-	الارامين ومنطقي او م <sub>ين ال</sub> ي	
1	EMOPEN PATENT OFFICE Ples 14 CUIPER -	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

	Many Control of Mary Many Mary Mary Mary	12 31/07696
H E25	Come a paramet of tenants and describe a se amend speed	
<u> </u>	US. A. 2022221 (UNIDE CARDISE COMPONATION) 16 APTI 1392; see calumn 1, 15mm 14m66	1-2,4
•	Chemical Abelmants, volume 187, up. 18, 16 Harseber 1987, (Calumbur, Chin, US), Na Juggling "Copolymerication of reformmence-capies by Prytrees macroser with thylane", are page 8, abstract 1956247, & Yingrees bigane 1987, 4(4), 52-49	-4 
		1 1
	Citings Interpolation and	

- M-1			<b>≓</b>	_=_
		CA-4-	1037636	29/04/71
J5-4~ 3786136	15/07/74		105128	13/19/71
		DE-1-C-	2318809	31/10/73
		FR-1-0-	21979QP	29/03/74
		CH+A-	1492704	22/04/76
		CR-X-	1432785	22/04/74
		3F-6-	984930	17/12/79
		Jane.	981794 44000464	11/03/74
		- A-40	31153186	02/12/20
		<u>√8-4-</u> √8-8-	2341227	01/12/73
		.W-8-	54010936	11/05/79
		7-4-	7305130	16/10/72
		SE-P-C	4/7101	23/41/41
		55- <b>6</b> -C-	115396	27/07/14
		śĨ-₩-	7605360	10/05/76
		Ü5-A-	3842950	15/10/74
		113-a-	3842097	15/10//4
		US-A-	3842014	6/11/7
		[15-A-	7516243	21/11/73
		( <del>)                                    </del>	3892977 9862097	21/81/76
		US-A-	3862094	21/01/73
		U2-A-	386200	21/01/73
		U\$-4-	186Z jóż	21/01/75
		US-A-	33 52297	21/01/77
		US-#-	3879494	22/04/73
	27/08/74	AT-B-	340689	מיונעדו
US-6- 3832613	4//44/14	AT-0-	341214	0/01/74
		DE-A-	777549	IV#1/72
		C3-30	1037531	C7/01/79
		CI-4.	1050140	71/12/79
		GI-4-	614963 2288348	11/09/72
		GE-A-E-	11 11 74	22/19/12
		DE-Y-C+	1 127074	13/39/75
		PT-A	1732512	30/04/75
		75-C-	1002316	14/CB/8Q
		JP-4-	54032589	12/03/73
		79-41-	54644716	27/12/79
		954-	7298231	24/08/73
		5€- <b>6</b> -€-	405410	13/11/78
		2E-Y-	1600233	LI/61/78
<del>,</del>				

P. S.		ii	
15-A- 2027-CG	E/PM/74	15-1-1 244.055 15-1-1 344.055 15-1-1 344.055 15-1-1 344.055 15-1-1 377.045 15-1 377.045 15-1 37	15/18/74 13/12/74 13/12/74 15/18/71 13/18/74
17-4- 301 <del>5</del> 221	10/84/62	HOME .	

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☑ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.